

كيمياء كهربائية

ج (١)

أسس ومبادئ الكيمياء الكهربائية

Fundamentals of Electrochemistry

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي

قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى

الأول ١٤٣٣/١٤٣٤ هـ

<http://uqu.edu.sa/oahazazi>

oahazazi@hotmail.com

٠٥٥٥٣٤٦٠٦١

الفصل الدراسي

الموقع الإلكتروني للدكتور

البريد الإلكتروني للدكتور

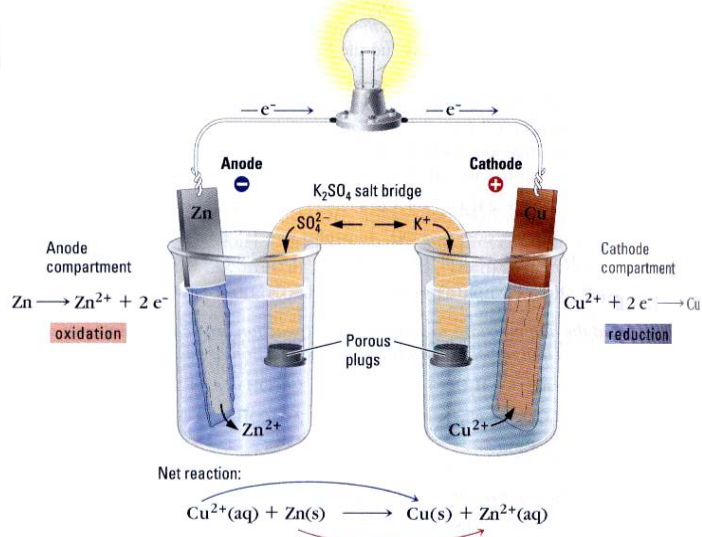
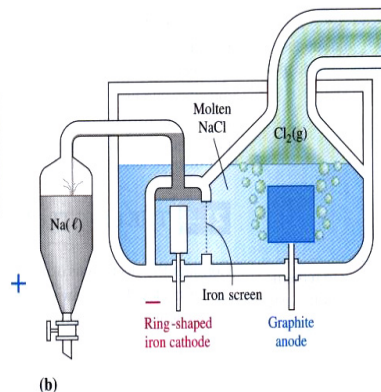
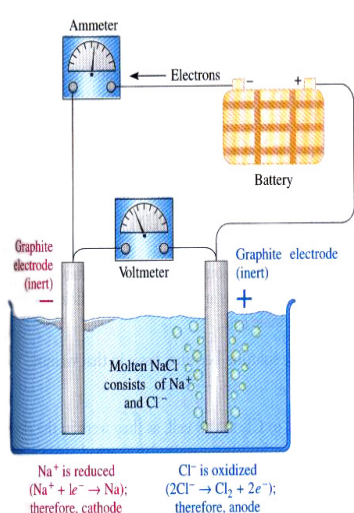
جوال الدكتور

اسم الطالب الثلاثي

رقم المجموعة

الرقم التسلسلي

رقم الجوال



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الأول

الأكسدة والإختزال

01st Chapter

Oxidation and Reduction

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاعلات الأكسدة والاختزال

Oxidation and Reduction (Redox reactions)

تعريفات هامة

المصطلح	التعريف
الأكسدة (oxidation)	<ul style="list-style-type: none"> • الأكسدة هي فقد العنصر إلكترونات أو أكثر • أو هي الزيادة في عدد الأكسدة
الاختزال (reduction)	<ul style="list-style-type: none"> • الاختزال هو اكتساب العنصر إلكترونات أو أكثر • أو هو النقص في عدد الأكسدة.
العامل المؤكسد (oxidizing agent)	هو المادة التي تؤكسد مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية اختزال (تكتسب إلكترونات أو أكثر).
العامل المختزل (reducing agent)	هو المادة التي تختزل مادة أخرى تتفاعل معها، وتحدث لها عملية أكسدة (تفقد إلكترونات أو أكثر).
المصعد (anode)	<p>هو القطب الذي :</p> <ul style="list-style-type: none"> • يحدث له أكسدة (تآكل) إن كان نشطاً (مثل الخارصين، النحاس، الكاديوم...). • أو هو القطب الذي تحدث على سطحه أكسدة الأصناف الموجودة في المحلول إن كان خاملاً. • ومن أمثلة الأقطاب الخاملة (البلاتين Pt، الذهب Au) • ومن أمثلة الأصناف في المحلول التي يمكنها أن تتأكسد : (أ) الأيونات السالبة مثل : (Cl^-, I^-) (ب) جزيئات الماء (H_2O) • وفي الغالب فإن أقطاب المصعد النشطة تستخدم في الخلايا الجلفانية بينما أقطاب المصعد الخاملة تستخدم في خلايا التحليل الكهربائي.
المهبط (cathode)	هو القطب الذي يحدث على سطحه الاختزال ويكون دوره فقط التوصيل الكهربائي.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

التعريف

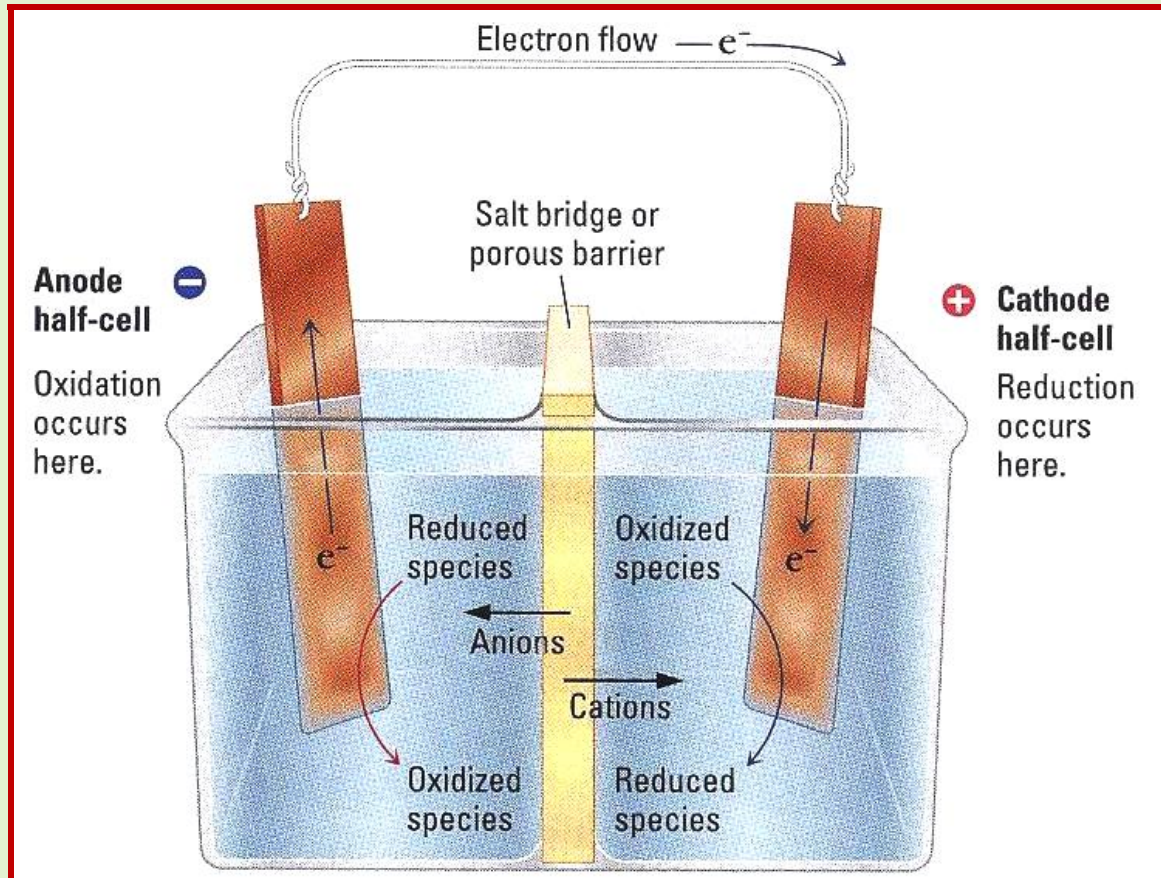
المصطلح

- تتألف الخلية الجلفانية من قطبين **مختلفين** (أحدهما نشط ويسمى **المصعد (أنود anode)** والآخر أقل نشاطاً أو خاملاً ويسمى **المهبط (كاثود cathode)**)
- ويغمر كل قطب منهما في محلول أيوناته غالباً
- ويوصل هذين القطبين بأسلاك توصيل (أسلاك نحاس عادة).
- ويفصل بين محلولي القطبين إما بغشاء مسامي كما في الشكل أدناه :

الخلية

الجلفانية

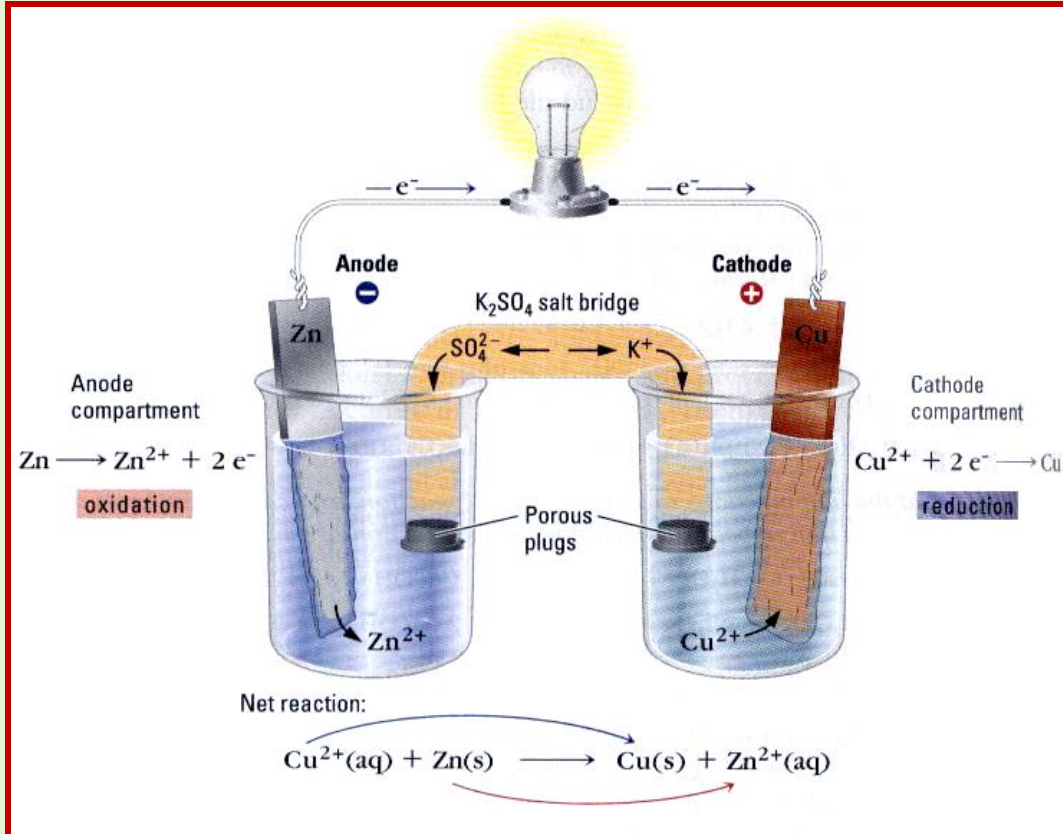
ومكوناتها



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويمكن الفصل بين محلولي القطبين أيضاً **بقنطرة ملحية** كما في خلية دانيال بالشكل (١-١) أدناه والتي تتألف من قطبي خارصين (مصعد) وقطب نحاس (مهبط).



شكل (١-١) : خلية دانيال (خلية جلفانية)

- ومن أهم مكونات الخلية الجلفانية "القنطرة الملحية (salt bridge)" وهي عبارة عن أنبوبة زجاجية أو بلاستيكية مفتوحة الطرفين على شكل حرف (U) تملأ بمحلول مشبع من ملح كلوريد البوتاسيوم (KCl) أو كبريتات البوتاسيوم (K₂SO₄) أو نترات البوتاسيوم (KNO₃) أو غيرها، وبعد ملئها ينبغي التأكد أنه لا توجد فقاعات هوائية داخل المحلول الذي بها، **فإن وجد يسكب محتواها** ويعاد ملؤها من جديد وبعد ملئها بالمحلول تسد فتحتها بسدادة من **قطن أو مناديل ورقية** ثم تنكس ويوضع كل طرف منها في محلول من محاليل الخلية الجلفانية.

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- **وتكون تفاعلات الخلية الجلفانية تلقائية** (أي تحدث من تلقاء نفسها بمجرد توصيل القطبين بأسلاك، وتوصيل المحلولين بحاجز مسامي أو بقطرة ملحقة).
- وتسمى تفاعلات الخلية الجلفانية **بتفاعلات الأكسدة (oxidation) والاختزال (reduction)** (أو الريدوكس) ويتولد عنها طاقة كهربائية يمكن الاستفادة منها في تشغيل الأجهزة والأدوات.

خلية التحليل الكهربائي

- تتألف هذه الخلية من **قطبين عادة خاملين** (مثل البلاتين)
- وتحدث تفاعلات الأكسدة والاختزال فيها **للأصناف الموجودة بالمحلول** (مثل الأيونات السالبة، الأيونات الموجبة، جزيئات الماء).
- **وفي العادة يغمس قطبا هذه الخلية في نفس المحلول** وبالتالي لا نحتاج عادةً في هذا النوع من الخلايا إلى قنطرة ملحقة أو حاجز مسامي كما في الخلية الجلفانية.
- **وخلية التحليل الكهربائي تفاعلاتها غير تلقائية**، ولكي تحدث تفاعلاتها فإنه لا بد من تزويد الخلية بمصدر خارجي للتيار الكهربائي
- **ويكتسب القطبان الخاملان المتشابهان في خلية التحليل الكهربائي شحنتهما من شحنة طرف البطارية** فالقطب الموصل بالطرف **السالب يكتسب شحنة سالبة** ويصبح **مهبطاً**، والقطب الموصل بالطرف الموجب **يصبح ذا شحنة موجبة** ويصبح **مصعداً**.
- **والهدف من خلية التحليل الكهربائي** الحصول على عناصر نقية من محاليلها أو مصهوراتها ومن أمثلة العناصر التي يتحصل بها من التحليل الكهربائي وهي ذات أهمية في الصناعة **(الصوديوم، الكلور، الهيدروجين المغنيسيوم، الألومنيوم...)** والسكر (١-٢) يبين خلية التحليل الكهربائي لمصهور ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) والذي نحصل منه على عنصري الصوديوم والكلور.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

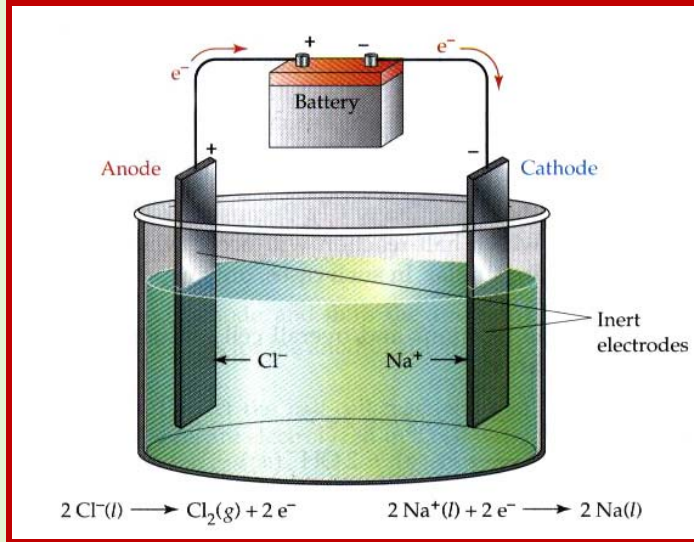


Fig. 1.2 : Electrolysis of molten sodium chloride. Chloride ions are oxidized to Cl_2 gas at the anode, and Na^+ ions are reduced to sodium metal at the cathode

والشكل (٣-١) يبين خلية التحليل الكهربائي للماء المقطر المحمض بحمض الكبريت والتي نحصل منها على غازي الأكسجين والهيدروجين.

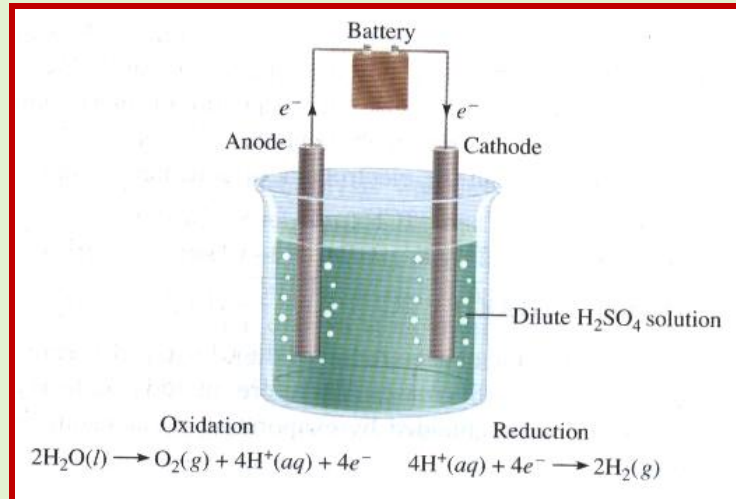


Fig. 1.3 : A diagram showing the electrode reactions during the electrolysis of water

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أهم الفروق بين الخلية الجلفانية و خلية التحليل الكهربائي

م	الخلية الجلفانية	خلية التحليل الكهربائي
١	تزودنا بالتيار الكهربائي الذي يستخدم في تشغيل الأجهزة والأدوات.	تحتاج الى مصدر خارجي للتيار الكهربائي وبدون هذا المصدر لن تحدث تفاعلاتها.
٢	تفاعلات الأكسدة والاختزال فيها تلقائية	تفاعلات الأكسدة والاختزال فيها غير تلقائية ولكي تحدث تحتاج الى مصدر خارجي للتيار
٣	قيمة جهداها بالموجب	قيمة جهداها بالسالب
٤	تحتاج غالباً إلى قنطرة ملحية	لا تحتاج غالباً إلى قنطرة ملحية حيث يغمر القطبان في نفس المحلول.
٥	إشارة جهد المصعد فيها بالسالب بينما إشارة جهد المهبط فيها بالموجب	إشارة جهد المصعد فيها بالموجب بينما إشارة جهد المهبط فيها بالسالب
٦	تنشأ إشارة الجهد للقطب من خلال نشاطية القطب فإذا وصل قطبان فإن القطب النشط سيكون مصعداً وتكون شحنته بالسالب، بينما القطب الأقل نشاطاً يمثل المهبط وتكون شحنته بالموجب.	في خلية التحليل الكهربائي وعند استخدام قطبين متشابهين كقطبي البلاتين فإن شحنة القطب يحددها طرف البطارية الموصلة به . فإذا وصل أحد قطبي البلاتين بالطرف السالب من البطارية صارت شحنته سالبة وصار مهبطاً والطرف الآخر تكون شحنته موجبة لاتصاله بالطرف الموجب من البطارية ويكون مصعداً .
٧	تتدفق الإلكترونات تلقائياً من قطب المصعد السالب الشحنة إلى قطب المهبط الموجب الشحنة	تتدفق الإلكترونات من قطب المصعد (الموجب الشحنة) إلى قطب المهبط (السالب الشحنة) بواسطة بطارية خارجية تعمل كمضخة تسحب الإلكترونات.
٨	<ul style="list-style-type: none"> تتم الأكسدة للمصعد ويتم الاختزال على سطح المهبط للأيونات الموجبة التي توجد بالمحلول 	<ul style="list-style-type: none"> تتم الأكسدة للمصعد إن كان نشطاً، أو تتم على سطحه للأصناف الموجودة بالمحلول إن كان خاملاً ويتم الاختزال على سطح المهبط للأيونات الموجبة في المحلول أو لجزيئات الماء أيهما كان اختزاله أسهل فإنه يتغلب في الاختزال.
٩	فائدتها : تزودنا الخلية الجلفانية بالكهرباء اللازمة لتشغيل الأجهزة والأدوات	فائدتها : يمكن من خلال خلية التحليل الكهربائي الحصول على العناصر النقية من مصهورها أو محاليلها (ومن هذه العناصر الصوديوم، الكلور، الهيدروجين..).

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

طرق تمثيل الخلية الجلفانية**يمكن تمثيل الخلية الجلفانية**

- إما بالرسم التخطيطي
- أو بالتصميم الهندسي بطريقة الترميز.

أولاً : الرسم التخطيطي للخلية :

- وهو عبارة عن رسم تخطيطي لأوعية المحاليل (الكؤوس أو البيكرات) والأقطاب والقنطرة الملحية وأسلاك التوصيل ومقياس الجهد "الفولتاميتر".
- ويكتب على هذا الرسم مكوناته مثل : اسم القطب وشحنته واتجاه حركة الإلكترونات وأيونات المحاليل.
- ويكون كل قطب غالباً مغمور في محلول ملح يحوي أيوناته، فمثلاً قطب الخارصين (Zn) يغمر في محلول ملح يحوي الخارصين مثل كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$)، أو نترات الخارصين ($Zn(NO_3)_2$) مثلاً.
- ويكتب عادةً أسفل كل وعاء تفاعل الأكسدة أو الاختزال الذي يحدث به.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- **القنطرة الملحية** التي على شكل حرف (U) وهي تصنع من الزجاج أو البلاستيك، وتكون مفتوحة الطرفين وتملأ بملح مشبع مثل كلوريد البوتاسيوم، ثم يسد طرفاها بسدادة قطنية أو ورقية من مناديل ونحوها مع التنبيه أثناء ملئها بالمحلول عدم تكون فقاعات هوائية بداخلها وحينها لا بد من التخلص من هذه الفقاعات بسكب محتواها وإعادة ملئها من جديد.

والشكل (١-١) أدناه، يمثل خلية جلفانية بالرسم التخطيطي تتألف من قطبي الهيدروجين (مهبط) والخرصين (مصعد).

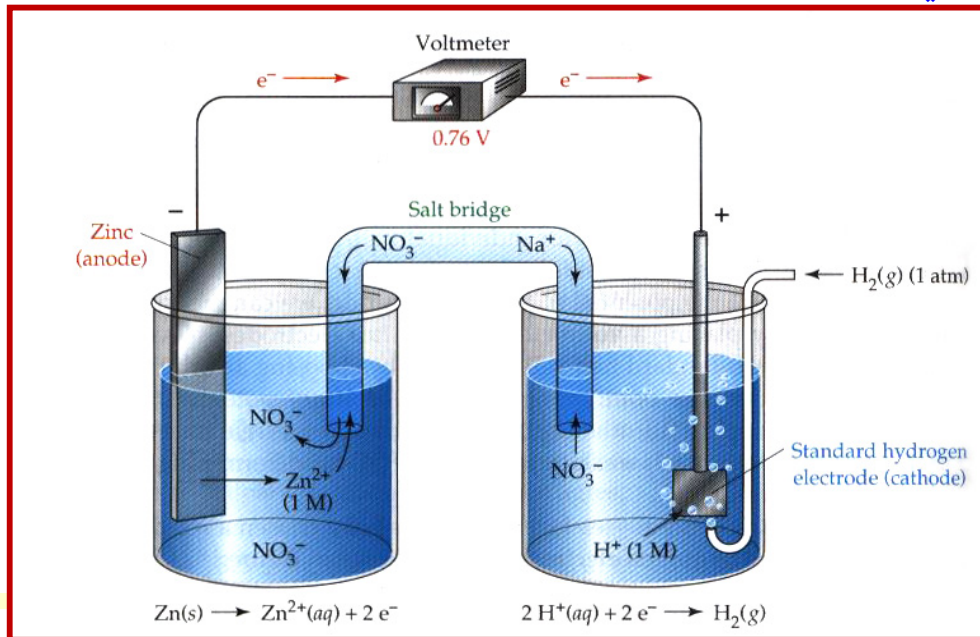


Fig. (1-1) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn²⁺ (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

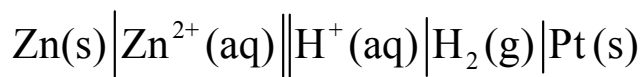
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : التصميم الهندسي للخلية بطريقة الترميز

- وهو عبارة عن طريقة مختصرة لتمثيل الخلية حيث تمثل القنطرة الملحية **بخطين متعامدين** متوازيين ويكون على يسار هذين الخطين **المصعد** ومحلولة، وعلى يمينهما **المهبط** ومحلولة.
- وتكتب المحاليل مباشرة على يمين ويسار القنطرة الملحية، بينما في أقصى اليسار يكتب مادة **المصعد** وفي أقصى اليمين يكتب **مادة المهبط**.
- إذا كان القطب غازياً كما في حالة الكلور والهيدروجين ففي هذه الحالة لا بد أن تكون له دعامة يستند عليها وغالباً ما تكون هذه الدعامة هي **قطب البلاتين** حيث يمتز الغاز عليه ويسمى حينئذ بالقطب الغازي.

مثال توضيحي لترميز الخلية :

الخلية السابقة التي مثلناها بالتخطيط والمؤلفة من قطب الخارصين (مصعد) وقطب الهيدروجين القياسي (مهبط) يمكن تمثيلها بالترميز كما يلي :



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- والمصعد فيها هو الذي على **يسار القنطرة** (يسار الناظر اليها) وهو في هذه الحالة الخارصين (الزنك).
- والمهبط هو الذي على **يمين القنطرة**، وهو في هذه الحالة الهيدروجين الممتز على قطب البلاتين.

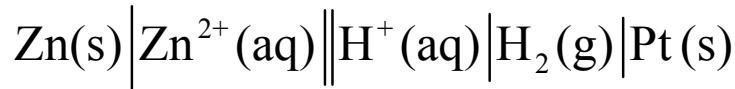
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

كتابة تفاعلات الأكسدة والإختزال للخلايا

مثال (١-١)

لديك الخلية المؤلفة من قطبي الهيدروجين والخاصين ذات التصميم الهندسي والتخطيط التاليين :



ما التفاعلات التي تحدث في هذه الخلية؟

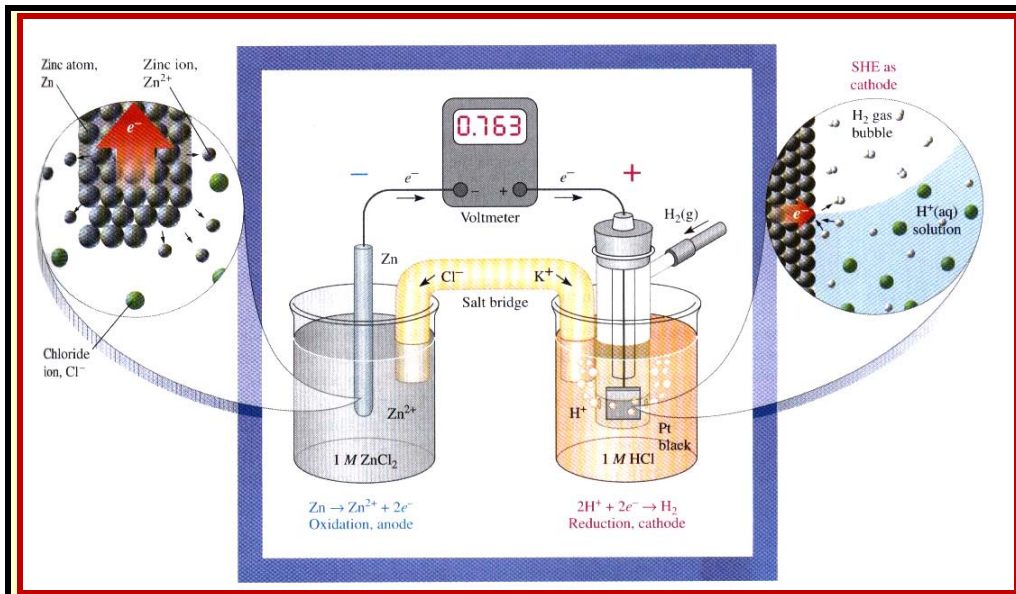


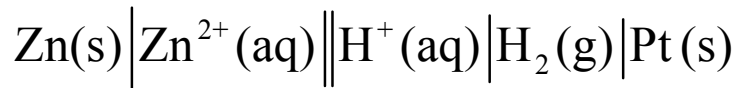
Fig. (1-2) : The $\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M}) \parallel \text{H}^{+}(\text{aq}, 1 \text{ M}); \text{H}_2(1 \text{ atm}) \mid \text{Pt}$ in which the following net reaction occurs. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

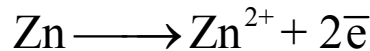
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

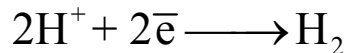
من خلال التصميم الهندسي :



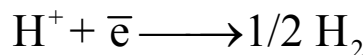
- فإن قطب الخارصين يمثل المصعد (لأنه على يسار القنطرة)
- وقطب الهيدروجين يمثل المهبط (لأنه على يمين القنطرة)
- لذلك ستحدث الأكسدة (فقد إلكترونات) لمعدن الخارصين **(ويكون هو العامل المختزل)**



- وستنتقل أيونات الخارصين الى منطقة المهبط حيث يقوم البلاتين الممتز عليه الهيدروجين بتوصلها الى أيونات الهيدروجين في المحلول حيث تكتسبها فتختزل (وتكون بذلك عاملاً مؤكسداً) وتتحول أيونات الهيدروجين إلى غاز هيدروجين كما يلي :



ويمكن كتابة هذا التفاعل بطريقة أخرى :

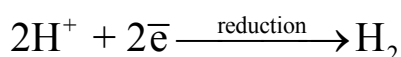
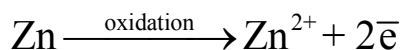


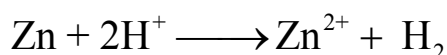
لكن الطريقة الأولى هي المفضلة لتجنب الكسور.

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع تفاعلي الأكسدة والاختزال كما يلي :

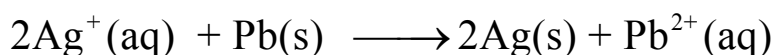




- وتلاحظ أن الإلكترونات اختفت في التفاعل الكلي لأن عدد الإلكترونات المفقودة لا بد وأن يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة.

مثال (٢-١)

لديك التفاعل الكلي التالي :

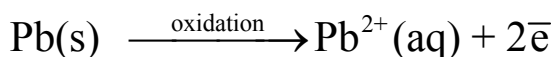


اكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال وفقاً لهذا التفاعل.

الحل

وفقاً للتفاعل الكلي فإن :

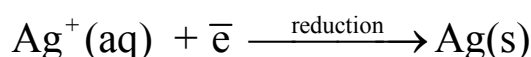
- الرصاص (Pb) يتأكسد (كل ذرة تفقد إلكترونين) ويعتبر عاملاً مختزلاً.



الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

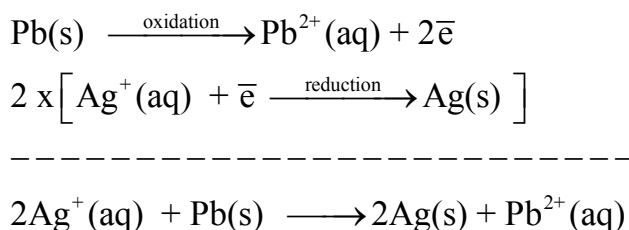
- أيونات الفضة (Ag^+) تختزل (كل أيون يكتسب الكترون) وتعتبر عاملاً مؤكسداً



ملحوظة

نحصل على التفاعل الكلي من جمع تفاعلي الأكسدة والاختزال، مع التنبيه أن عدد الإلكترونات المفقودة في تفاعل الأكسدة هو نفسه في تفاعل الاختزال (لأن عدد الإلكترونات المفقودة يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة).

- وعند حدوث اختلاف في عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة كما في مثالنا السابق، فإنه لا بد من توحيد المعاملات وذلك بضرب أو قسمة إحدى المعادلات أو كليهما برقم ما بحيث يكون عدد الإلكترونات متساو في تفاعل الأكسدة والاختزال، ولتوضيح ذلك نجمع معادلة الأكسدة والاختزال في مثالنا كما يلي :



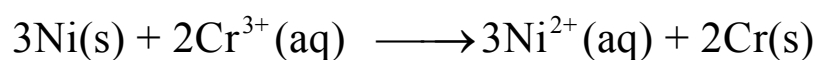
ونلاحظ أننا ضربنا المعادلة الثانية بالرقم (٢) ليتساوى عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين حتى يتسنى حذفهما في التفاعل الكلي.

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١)

لديك التفاعل الكلي التالي :



املاً الجدول التالي وفقاً للتفاعل الكلي السابق :

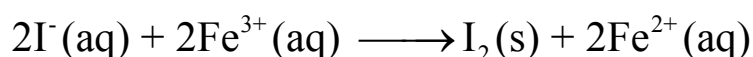
	المصعد هو
	المهبط هو
	العامل المؤكسد هو
	العامل المختزل هو
	تفاعل الأكسدة
	تفاعل الاختزال
	جمع تفاعلي الأكسدة والاختزال بعد توحيد المعاملات

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١-٤)

لديك التفاعل الكلي التالي :



حدد أي العناصر يتأكسد وأيها يختزل.

الحل

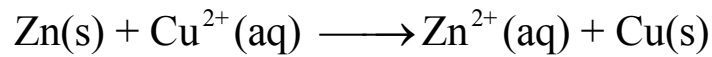
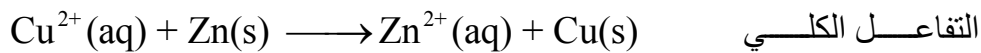
- أيونات اليود (I^{-}) تتأكسد (كل أيون يفقد إلكترونًا) ويعتبر عامل مختزل.
- أيونات الحديد (Fe^{3+}) (الحديديك) تختزل (كل أيون يكتسب إلكترونًا) وتعتبر عامل مؤكسد.

• املأ الجدول التالي وفقاً للتفاعل الكلي السابق

	العامل المؤكسد هو
	العامل المختزل هو
	تفاعل الأكسدة
	تفاعل الاختزال
	جمع تفاعلي الأكسدة والاختزال بعد توحيد المعاملات

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١-٥)**بين نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي التالي :****ثم حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل****الحل** $\text{Zn} = \text{العامل المختزل}$ $\text{Cu}^{2+} = \text{العامل المؤكسد}$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أعداد الأكسدة (رقم الأكسدة) (Oxidation Number)

عدد الأكسدة هو عدد الإلكترونات التي يمكن أن تفقدها أو تكتسبها أو تساهم بها ذرة العنصر خلال التفاعل.

قواعد تحديد أعداد الأكسدة للعناصر

القاعدة الأولى

عدد الأكسدة للعنصر النقي (الحر) غير المرتبط بغيره (ذرة أو جزيء) يساوي صفراً.

أمثلة :

Na	Ag	Cu	H ₂	Cl ₂	O ₂	S ₈	الذرة أو الجزيء
0	0	0	0	0	0	0	عدد الأكسدة

القاعدة الثانية

عدد الأكسدة للأيونات أحادية الذرة يساوي شحنتها.

أمثلة :

O ²⁻	S ²⁻	Al ³⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	الأيون
-2	-2	+3	+2	+1	-1	عدد الأكسدة

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

القاعدة الثالثة

مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في أيون يجب أن تساوي الشحنة الموجودة على ذلك الأيون.

أمثلة :

SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	الأيون
- 2	- 3	+ 1	- 1	عدد الأكسدة

القاعدة الرابعة

مجموع أعداد الأكسدة لجميع الذرات في مركب متعادل (لا يحمل شحنة) يساوي صفراً.

أمثلة :

H ₂ O	NO ₂	NaBrO ₃	H ₂ SO ₄	المركب المتعادل
0	0	0	0	مجموع عدد الأكسدة

القاعدة الخامسة

عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الأولى :

عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الفلزية (1 A) (الفلزات القلوية) في مركباتها تساوي (+ 1).

ومن أمثلة الفلزات القلوية : (Rb, K, Na, Li)

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

القاعدة السادسة**عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الثانية :**

عدد الأكسدة لعناصر المجموعة الفلزية (A 2) في مركباتها تساوي (+ 2).

ومن أمثلة عناصر المجموعة الثانية : (Mg, Ca, Sr, Ba)

القاعدة السابعة**عدد الأكسدة لعناصر المجموعة السابعة :**

عدد الأكسدة لعناصر المجموعة السابعة (الهالوجينات) غالباً تساوي (- 1).

ومن أمثلة الهالوجينات : (F, Cl, Br, I)

● أما إذا ارتبط الهالوجين بذرات ذات سالبية كهربائية أعلى منه

مثل الأكسجين فإن عدد أكسدة الهالوجين سوف يأخذ عدد أكسدة

موجب، ويمكن إثبات ذلك بالمثالين التاليين :

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عدد الأكسدة للمهالوجين (الكلون المرتبط بذرة الأكسجين الأكثر سالبية	المركب
$2X + (-2) = 0$ $2X - 2 = 0$ $2X = 2$ $\Rightarrow X = +1$	Cl_2O
$1 + X + 3(-2) = 0$ $1 + X - 6 = 0$ $X = -1 + 6$ $\Rightarrow X = +5$	HClO_3

القاعدة الثامنة**عدد الأكسدة للهيدروجين**

عدد الأكسدة للهيدروجين في جميع مركباته هو (+1) باستثناء هيدريدات الفلزات مثل هيدريد الصوديوم (NaH) وهيدريد الكالسيوم (CaH_2) فإن عدد الأكسدة له يساوي (-1) ويمكن إثبات ذلك كما يلي :

عدد الأكسدة للهيدروجين	هيدريد الفلز
$X + 1 = 0$ $\Rightarrow X = -1$	NaH
$2 + 2X = 0$ $2X = -2$ $\Rightarrow X = -1$	CaH_2

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

القاعدة التاسعة

عدد الأكسدة للأكسجين

- عدد الأكسدة للأكسجين في جميع مركباته (2 -) باستثناء :

أ) مركبات فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) وفوق أكسيد الصوديوم (Na_2O_2) وفوق أكسيد البوتاسيوم (K_2O_2) وفوق أكسيد الكالسيوم (CaO_2)، فإن عدد الأكسدة للأكسجين فيها يساوي (-1) ويمكن إثبات ذلك كما يلي :

عدد الأكسدة للأكسجين	مركب فوق الأكسيد
$2(+1) + 2X = 0$ $2 + 2X = 0$ $2X = -2 \Rightarrow X = -1$	H_2O_2 فوق أكسيد الهيدروجين
$2(+1) + 2X = 0$ $2 + 2X = 0$ $2X = -2 \Rightarrow X = -1$	Na_2O_2 فوق أكسيد الصوديوم
$2(+1) + 2X = 0$ $2 + 2X = 0$ $2X = -2 \Rightarrow X = -1$	K_2O_2 فوق أكسيد البوتاسيوم
$2 + 2X = 0$ $2X = -2$ $\Rightarrow X = -1$	CaO_2 فوق أكسيد الكالسيوم

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ب) **مركب فلوريد الأكسجين (OF_2)**، عدد الأكسدة للأكسجين فيه بالموجب (+2)، لأن السالبة الكهربائية للفلور أعلى من الأكسجين ويمكن إثبات ذلك كما يلي :

عدد الأكسدة للأكسجين	مركب فلوريد الأكسجين
$X + 2(-1) = 0$	OF_2
$X - 2 = 0$	
$X = +2$	

ج) **مركب سوبر أكسيد البوتاسيوم (KO_2)**، عدد الأكسدة للأكسجين فيه $\left(-\frac{1}{2}\right)$

عدد الأكسدة للأكسجين	مركب سوبر أكسيد البوتاسيوم
$1 + 2X = 0$	KO_2
$2X = -1$	
$X = -\frac{1}{2}$	

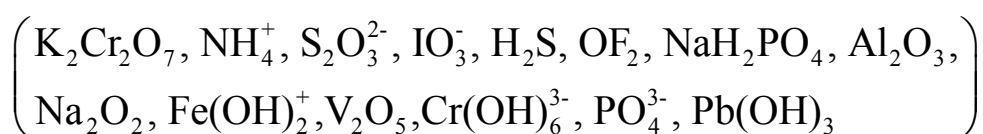
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات على حساب أعداد الأكسدة للعناصر

مثال (٦-١)

احسب عدد الأكسدة للذرات في المركبات أو الأيونات التالية



الحل

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
$2(+1) + 2X + 7(-2) = 0$ $+2 + 2X - 14$ $2X = -2 + 14$ $X = \frac{12}{2}$ $X = 6$ عدد الأكسدة للكروم Cr = + 6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
$X + 4(+1) = + 1$ $X + 4 = 1$ $X = 1 - 4$ $X = - 3$ عدد الأكسدة للنيتروجين N = (- 3)	NH_4^+

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
$2X + 3 \times (-2) = -2$ $2X + (-6) = -2$ $2X - 6 = -2$ $2X = 6 - 2$ $2X = 4$ $X = +2$ عدد الأكسدة للكبريت $S = +2$	$S_2O_3^{2-}$
$X + 3 \times (-2) = -1$ $X + (-6) = -1$ $X = 6 - 1$ $X = +5$ عدد الأكسدة لليود $I = +5$	IO_3^-
..... عدد الأكسدة للكبريت $S =$	H_2S
..... عدد الأكسدة للأكسجين $O =$	OF_2

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
..... = P عدد الأكسدة للفوسفور	NaH_2PO_4
..... = Al عدد الأكسدة للألومينيوم	Al_2O_3
..... = Na عدد الأكسدة للصوديوم	Na_2O_2

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
..... = Fe	Fe(OH)_2^+
..... = V	V_2O_5
..... = Cr	Cr(OH)_6^{3-}

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

عدد الأكسدة	المركب أو الأيون
<div style="text-align: right; padding-right: 10px;">عدد الأكسدة للفوسفور P =</div>	PO_4^{3-}
<div style="text-align: right; padding-right: 10px;">عدد الأكسدة للرصاص Pb =</div>	Pb(OH)_3

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تفاعلات الأكسدة والإختزال**Oxidation – Reduction Reactions**

يمكن التمييز بين تفاعلات الأكسدة والإختزال وغيرها، وذلك من خلال **تغير عدد الأكسدة** للعنصر في المواد المتفاعلة عنه في المواد الناتجة.

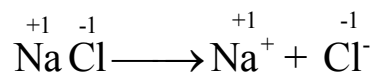
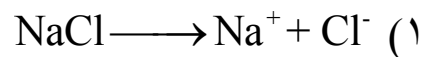
مثال (١-٧)

وضح أي التفاعلات التالية تفاعل أكسدة وإختزال :

- 1) $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
- 2) $2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$
- 3) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

الحل

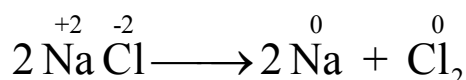
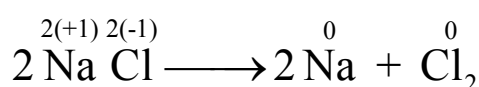
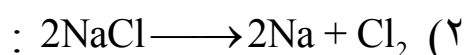
في البداية تكتب أعداد الأكسدة لكل عنصر :



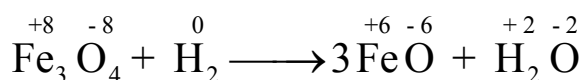
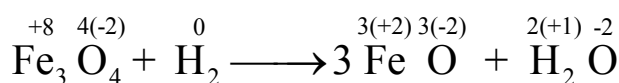
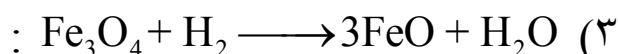
الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبذلك فإن عدد الأكسدة لم يتغير مما يعني أن التفاعل
 $(\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ ليس تفاعل أكسدة واختزال.



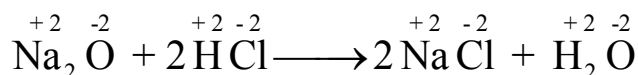
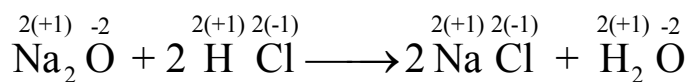
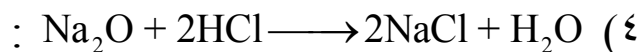
فنلاحظ أن عدد الأكسدة للصوديوم للذرة الواحدة **تغير بالنقصان** من (+1) الى (0) مما يعني أن الصوديوم تأكسد، وبالمقابل فإن الكلور **تغير عدد الأكسدة بالزيادة** من (-1) للذرة الواحدة الى (0) مما يعني أن الكلور حدث له اختزال. وبالتالي فإن التفاعل
 $(2\text{NaCl} \longrightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2)$ يمثل تفاعل أكسدة واختزال.



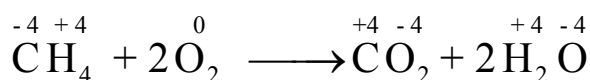
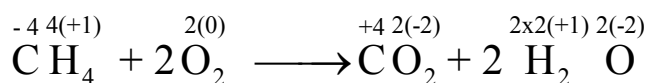
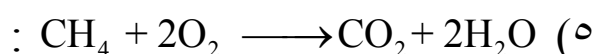
بسبب تغير **عدد الأكسدة لبعض الذرات** فإن التفاعل السابق تفاعل أكسدة واختزال.

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ونلاحظ أنه **لم يحدث أي تغير في عدد الأكسدة** لأي ذرة من الذرات، مما يعني أن هذا التفاعل ليس تفاعل أكسدة واختزال.



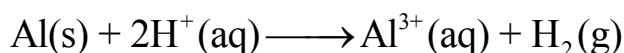
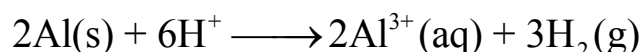
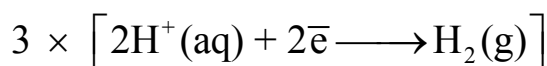
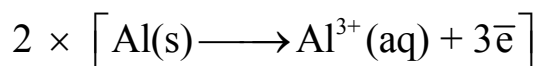
لاحظ أن **أعداد الأكسدة** تغيرت لبعض الذرات مما يعني أن التفاعل أكسدة واختزال

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

خطوات كتابة نصفي التفاعل لمعادلات الأكسدة والإختزال

- التعرف على أعداد الأكسدة لكل عنصر في المعادلة.
- **فصل العنصر** الذي حصل له أكسدة وناتجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة في الجهة اليسرى (النواتج).
- **فصل العنصر** الذي حصل له إختزال وناتجة في معادلة، مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة في الجهة اليسرى (المتفاعلات).
- **وزن الإلكترونات** في نصفي المعادلة وذلك بضرب المعادلتين في عدد بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات.

مثال (١-٨)**أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال للتفاعل التالي :****الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وزن معادلات الأكسدة والاختزالهناك طريقتان لوزن معادلات الأكسدة والاختزال هما :

(١) طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)

Ion – Electron (Half Reaction Method)

(٢) طريقة أعداد الأكسدة.

وسنشرح كلا الطريقتين إلا أننا سنركز على الطريقة الأولى وفيهاستكون مسائلنا.**أولاً : خطوات طريقة الأيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل)**

الخطوة	الطريقة
١	تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات، ومنها يحدد العنصر الذي تأكسد والعنصر الذي اختزل
٢	• وزن الذرات التي حصل لها أكسدة واختزال من خلال مقارنة أعداد الأكسدة للذرات. وإذا كانت هذه الذرات موزونة ننتقل للخطوة (٣).
٣	كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والاختزال كل على حدة
٤	وزن الأكسجين في نصفي تفاعل الأكسدة والاختزال : يوزن الأكسجين (في الوسط الحامضي أو القاعدي) <u>بإضافة جزيء ماء</u> عن كل ذرة أكسجين ناقصة

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٥	<p><u>وزن الهيدروجين حسب وسط التفاعل كما يلي :</u></p> <p>أ) وزن الهيدروجين في الوسط الحامضي</p> <p>يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة أيون هيدروجين (H^+) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الناقص.</p> <p>ب) وزن الهيدروجين في الوسط القاعدي</p> <p>يوازن النقص في ذرات الهيدروجين :</p> <ul style="list-style-type: none"> • بإضافة جزيء ماء (H_2O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الناقص • وفي الجهة الأخرى يضاف أيون هيدروكسيد (OH^-) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.
٦	<p>نوازن الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات إلى كل نصف على حدة ويكون الطرف المعتمد في الوزن هو الطرف الذي لا تضاف إليه الإلكترونات.</p> <ul style="list-style-type: none"> • فإذا كان التفاعل أكسدة فيعني <u>فقد إلكترونات</u> ويعني أن الإلكترونات ستضاف للنواتج وبالتالي فالطرف المعتمد في معرفة شحنة الطرفين هو <u>مجموع شحنات الطرف الأيسر (شحنات المتفاعلات).</u> • وإذا كان التفاعل اختزال فيعني <u>اكتساب إلكترونات</u> ويعني أن الإلكترونات ستضاف للمتفاعلات وبالتالي فالطرف المعتمد في معرفة شحنة الطرفين هو <u>مجموع شحنات الطرف الأيمن (شحنات النواتج).</u>
٧	<p>توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة بحيث نضرب كل نصف تفاعل في عدد ما بحيث تتساوى أعداد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة.</p>

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

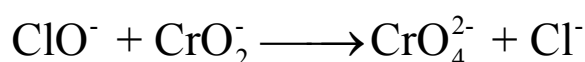
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أمثلة لوزن المعادلات في أوساط حامضية وقاعدية

بطريقة نصف التفاعل

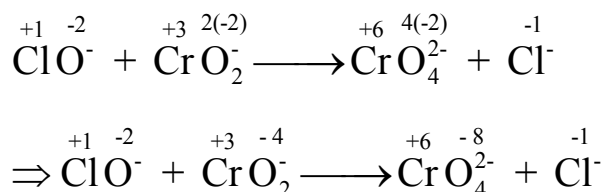
مثال (٩-١)

أوزن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة نصف التفاعل :



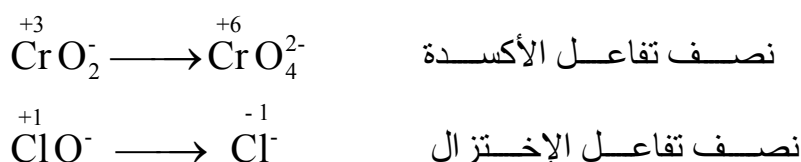
الحل

١) نوجد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :



ونلاحظ أن عدد الذرات التي حدث لها أكسدة وإختزال موزونة على طرفي المعادلة.

٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال :



الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) وزن الأكسجين

والآن نوزن الأكسجين في كل نصف بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة إلى الطرف الناقص كما يلي :

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	$\text{CrO}_2^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
$\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$

٤) وزن الهيدروجين :

نوزن الهيدروجين بإضافة أيون (H⁺) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة في الطرف الناقص :

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$

٥) وزن الشحنات :

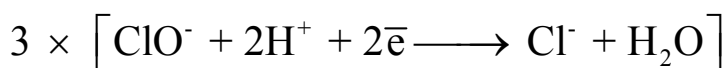
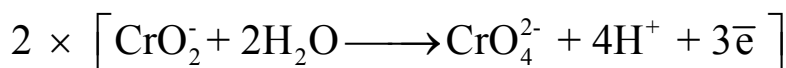
نوزن الشحنات بإضافة إلكترونات إلى كل نصف على حدة.
ونعتمد في الوزن على عدد الشحنات في الطرف الأيسر في حالة الأكسدة، وعلى الطرف الأيمن في حالة الاختزال.

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

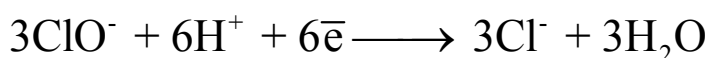
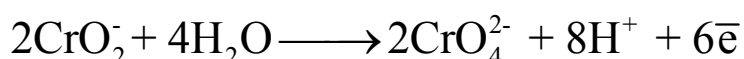
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\underbrace{\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-}_{-1} \longrightarrow \underbrace{\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}}_{-1}$	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ $\underbrace{\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}}_{-1} \longrightarrow \underbrace{\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-}_{-1}$

٦) توحيد عدد المعامل الحسابي للإلكترونات :

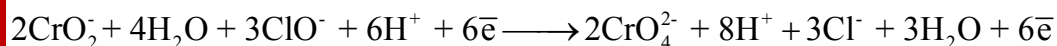
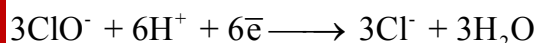
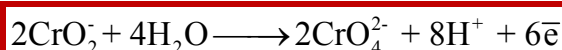


وبالتالي تصبح المعادلات :

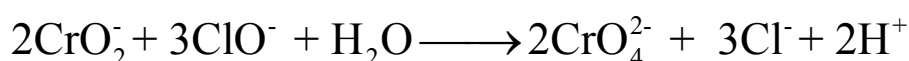


٧) جمع نصفي التفاعل

نجمع نصفي التفاعل بعد التخلص من الإلكترونات في كلا المعادلتين:



٨) بحذف المكرر من الطرفين نحصل على المعادلة النهائية التالية :

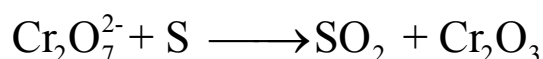


الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

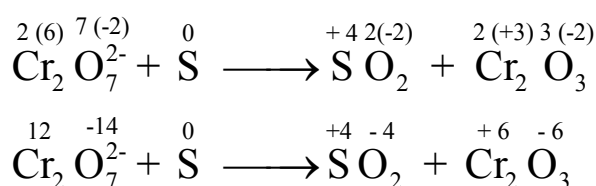
مثال (١-١٠)

أوزن المعادلة في وسط قاعدي بطرية أيون – الكترول :

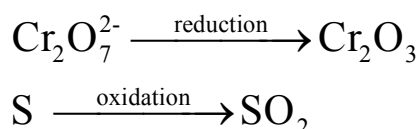


الحل

١) إيجاد عدد الأكسدة لجميع الذرات في المعادلة :



٢) كتابة نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال كل على حدة :



٣) وزن الأكسجين

والآن نوزن الأكسجين في كل نصف بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة

أكسجين ناقصة إلى الطرف الناقص كما يلي :

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{oxidation}} \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{S} \xrightarrow{\text{reduction}} \text{SO}_2$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_2$

٤) وزن الهيدروجين :

نوزن الهيدروجين بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة هيدروجين ناقصة، وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد عن كل جزيء ماء تمت إضافته كما يلي :

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_2$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

٥) وزن الشحنات :

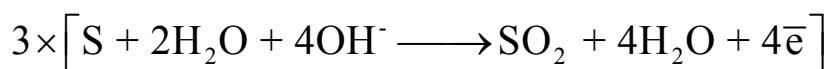
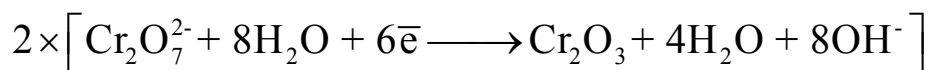
نوزن الشحنات بإضافة إلكترونات الى كل نصف على حدة. ونعتمد في الوزن على عدد الشحنات في الطرف الأيسر في حالة الأكسدة، وعلى الطرف الأيمن في حالة الاختزال.

نصف تفاعل الاختزال	نصف تفاعل الأكسدة
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^-$	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

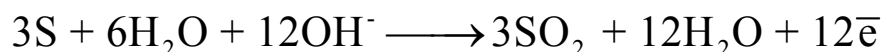
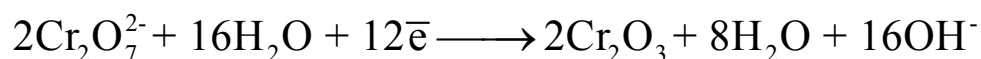
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

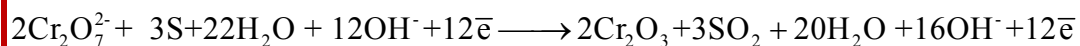
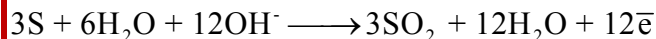
٦) توحيد المعامل الحسابي للإلكترونات :



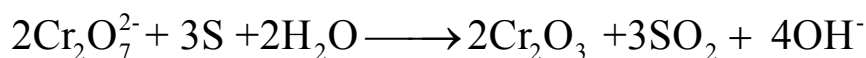
وبالتالي تصبح المعادلات بعد ضربها بالمعامل الحسابي :



٧) نجمع نصفي التفاعل :



٨) نختصر المتكرر في الطرفين :

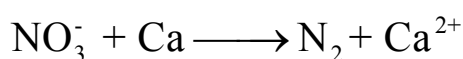
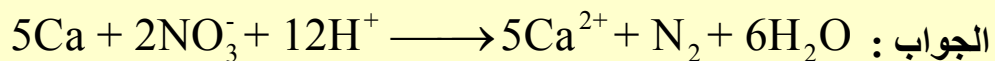


الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

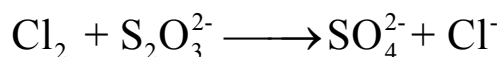
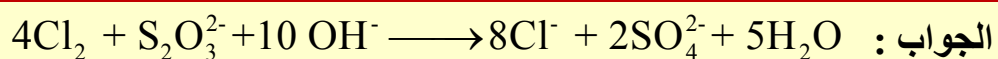
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات إضافية بحلول نهائية لوزن تفاعلات الأكسدة والإختزال بطريقة الأيون – إلكترون**مثال (١-١١)**

١) أوزن المعادلة التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل) :

**الحل****مثال (١-١٢)**

أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – إلكترون (طريقة نصف التفاعل) :

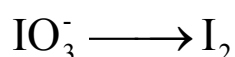
**الحل**

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

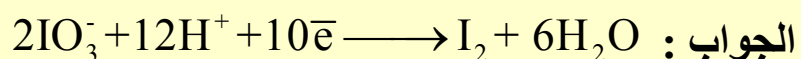
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١-١٣)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط حمضي بطريقة أيون – الكترون :

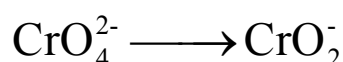


الحل



مثال (١-١٤)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون :

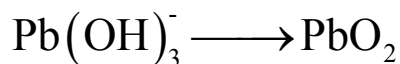


الحل



مثال (١-١٥)

أوزن نصف التفاعل التالي في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون :



الحل

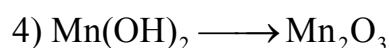
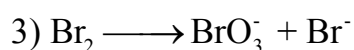
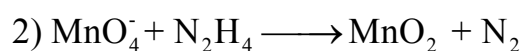
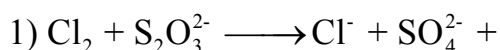


الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

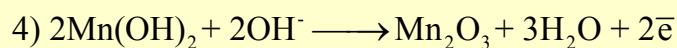
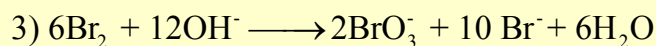
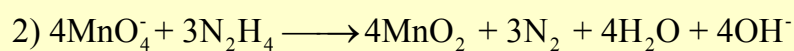
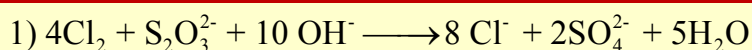
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٦-١)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أيون – الكترون (نصف التفاعل) :

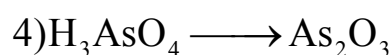
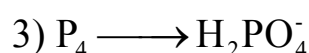
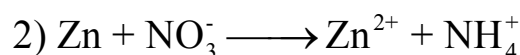
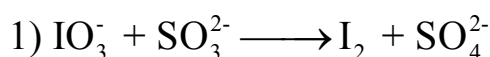


الحل



مثال (١٧-١)

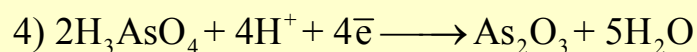
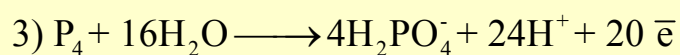
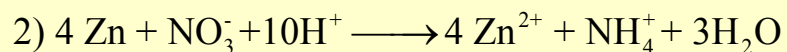
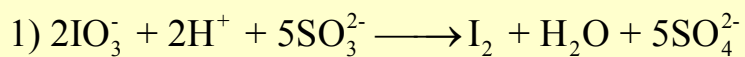
أوزن المعادلات التالية في وسط حامضي بطريقة أيون – الكترون (نصف التفاعل) :



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحل



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : وزن تفاعلات الأكسدة والإختزال بطريقة أعداد الأكسدة**الخطوات :**

- (١) **وزن الذرات** (باستثناء الهيدروجين والأكسجين) التي حصل بها أكسدة وإختزال إذا كانت غير موزونة.
- (٢) **تحديد أعداد الأكسدة لجميع الذرات في التفاعل.** ومن هنا سوف يتبين العنصر الذي حدث له أكسدة والعنصر الذي حدث له إختزال.
- (٣) **صل العنصر الذي حدث له أكسدة مع ناتج تأكسده،** واكتب على الخط عدد الإلكترونات المفقودة.
- (٤) **صل العنصر الذي حصل له إختزال مع ناتج إختزاله** بخط واكتب على الخط عدد الإلكترونات المكتسبة.
- (٥) **وحد عدد المعامل الحسابي** للإلكترونات في حالة عدم تساوي عدد الإلكترونات المفقودة مع المكتسبة.
- (٦) **يوازن النقص في ذرات الأكسجين بإضافة جزيء ماء** عن كل ذرة أكسجين ناقصة.
- (٧) **يوازن النقص في ذرات الهيدروجين حسب الوسط :**
أ) في الوسط الحامضي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين **بإضافة أيون هيدروجين (H^+)** عن كل ذرة هيدروجين ناقصة.

الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

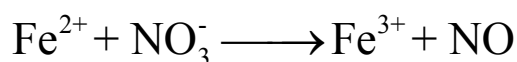
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) في الوسط القاعدي يوازن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H₂O) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى يضاف أيون الهيدروكسيد (OH⁻) عن كل جزيء ماء تمت إضافته.

٨) نختصر المتكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة.

مثال (١-١٨)

زن المعادلة التالية في وسط حمضي بطريقة تغير أعداد الأكسدة :



الحل

١) من المعادلة المعطاة في السؤال فإن الذرات التي حصل بها أكسدة واختزال (Fe, N) موزونة.

٢) نحدد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :

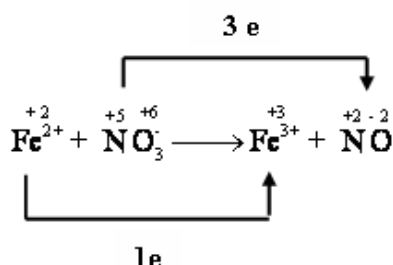


ونلاحظ أن الحديد قد زاد رقم الأكسدة له من (+2) الى (+3) وبالتالي حدث له **أكسدة**، وبالمقابل فإن النيتروجين **نقص عدد الأكسدة** له من (+5) الى (+2) مما يعني حدوث عملية اختزال له.

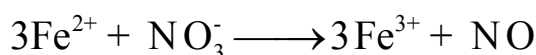
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) **نصل بخط بين (Fe^{2+}) الذي حصل له أكسدة** مع ناتج الأكسدة (Fe^{3+}) **مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة**، ونصل بين (NO_3^-) الذي حدث له اختزال مع ناتج الإختزال (NO) بخط مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة على الخط.

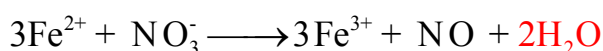
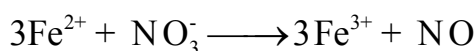


٤) **نساوي عدد الإلكترونات** بضرب المواد المشتركة في الأكسدة (Fe^{2+} , Fe^{3+}) في العدد (3)، وبضرب المواد المشتركة في الإختزال (NO_3^- , NO) في العدد (1):



٥) وزن الأكسجين

نوزن النقص في ذرات الأكسجين **بإضافة جزيء ماء** عن كل ذرة أكسجين ناقصة.

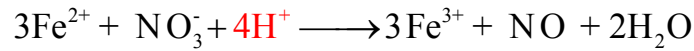
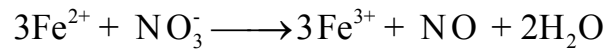


الفصل الأول : الأكسدة والاختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

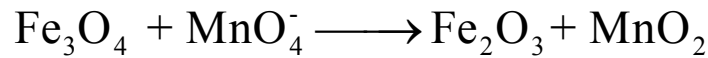
٦) وزن الهيدروجين

نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة (H⁺) عن كل ذرة هيدروجين ناقصة :



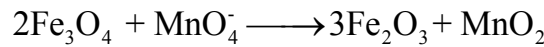
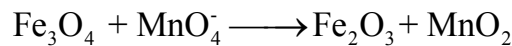
مثال (١-١٩)

أوزن المعادلة التالية في وسط قاعدي بطريقة التغير في أعداد الأكسدة :

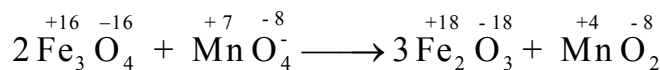
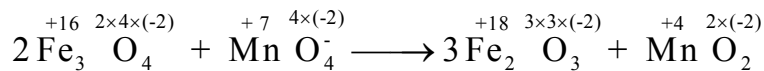


الحل

١) نزن الذرات التي يحصل بها كسدة واختزال (Fe, Mn) (باستثناء ذرات الهيدروجين والأكسجين) :



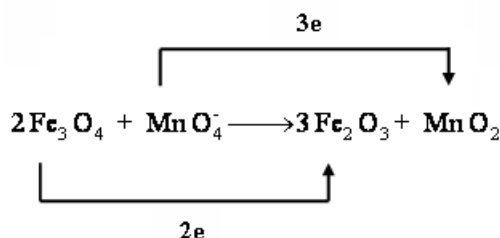
٢) نوجد أعداد الأكسدة لجميع الذرات :



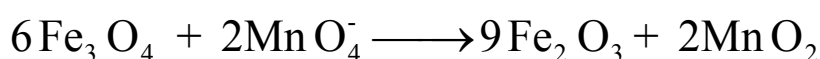
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

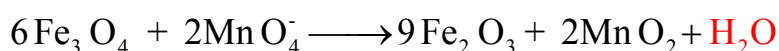
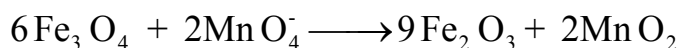
٣) **نصل بين المادة التي حدث لها أكسدة** (Fe_3O_4) مع ناتج الأكسدة (Fe_2O_3) ، مع كتابة عدد الإلكترونات المفقودة ($2e^-$) ، **ونصل المادة التي حدث لها إختزال** (MnO_4^-) مع ناتج الإختزال (MnO_2) مع كتابة عدد الإلكترونات المكتسبة ($3e^-$) .



٤) **نضرب عدد الإلكترونات المشتركة في الأكسدة** ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3$) في (3)، ونضرب المواد المشتركة في الإختزال ($\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2$) في العدد (2) كما يلي :



٥) **نوزن النقص في ذرات الأكسجين** بإضافة جزيء ماء عن كل ذرة أكسجين ناقصة كما يلي :



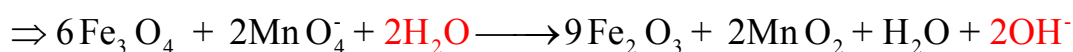
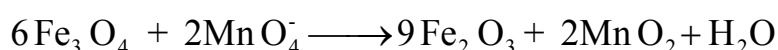
الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

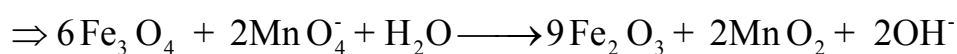
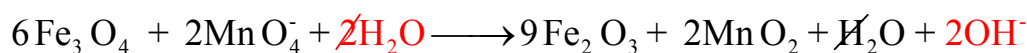
٦) **نوزن النقص في ذرات الهيدروجين بإضافة جزيء ماء (H₂O)**

عن كل ذرة هيدروجين ناقصة وفي الجهة الأخرى **يضاف أيون**

الهيدروكسيد (OH⁻) عن كل جزيء ماء تمت إضافته كما يلي :



٧) **بحذف المكرر في المواد المتفاعلة والنتيجة نحصل على :**



الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال (٢٠-١)

أوزن المعادلات التالية في وسط حمضي بطريقة أعداد الأكسدة :

- 1) $S + HNO_3 \longrightarrow SO_2 + NO$
- 2) $SO_3^{2-} + MnO_4^- \longrightarrow SO_4^{2-} + MnO_2$
- 3) $Zn + NO_3^- \longrightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$
- 4) $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$

الحل

- 1) $3S + 4HNO_3 \longrightarrow 3SO_2 + 4NO + 2H_2O$
- 2) $3SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 2H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2-} + 2MnO_2 + H_2O$
- 3) $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$
- 4) $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

مثال (٢١-١)

أوزن المعادلات التالية في وسط قاعدي بطريقة أعداد الأكسدة :

- 1) $ClO^- + CrO_2^- \longrightarrow Cl^- + CrO_4^{2-}$
- 2) $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$
- 3) $MnO_4^- + N_2H_4 \longrightarrow MnO_2 + N_2$
- 4) $Cl_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow Cl^- + SO_4^{2-}$

الحل

- 1) $3ClO^- + 2CrO_2^- + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 3Cl^- + H_2O$
- 2) $4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10OH^- \longrightarrow 8Cl^- + 2SO_4^{2-} + 5H_2O$
- 3) $4MnO_4^- + 3N_2H_4 \longrightarrow 4MnO_2 + 3N_2 + 4H_2O + 4OH^-$
- 4) $4Cl_2 + S_2O_3^{2-} + 10OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 5H_2O$

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ملحق : أهم تفاعلات الأكسدة والاختزال بمقرر الكيمياء الكهربائية

م	تفاعل الأكسدة	تفاعل الاختزال	العنصر / المركب / الأيون
1	$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \bar{e}$	$\text{Na}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}$	صوديوم
2	$\text{K} \longrightarrow \text{K}^+ + \bar{e}$	$\text{K}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{K}$	بوتاسيوم
3	$\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \bar{e}$	$\text{Li}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Li}$	ليثيوم
4	$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \bar{e}$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}$	فضة
5	$2\text{F}^- \longrightarrow \text{F}_2 + 2\bar{e}$	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{F}^-$	فلور
6	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	كلور
7	$2\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2\bar{e}$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	بروم
8	$2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\bar{e}$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	يود
9	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2$	هيدروجين
10	$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Zn}$	خارصين
11	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	نحاس
12	$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Fe}$	حديد
13	$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	حديد
14	$\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ni}$	نيكل
15	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ca}$	كالسيوم
16	$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cd}$	كادميوم
17	$\text{Rh} \longrightarrow \text{Rh}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Rh}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Rh}$	روثنيوم
18	$\text{Mn} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}$	منجنيز
19	$\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mg}$	مغنسيوم
20	$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	رصاص
21	$\text{Ba} \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ba}$	باريوم
22	$\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg}$	زئبق
23	$\text{Hg}^+ \longrightarrow \text{Hg}^{2+} + \bar{e}$	$\text{Hg}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg}^+$	زئبق

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

م	تفاعل الأكسدة	تفاعل الاختزال	العنصر / المركب / الأيون
24	$\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Co}$	كوبالت
25	$\text{Co}^{2+} \longrightarrow \text{Co}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	كوبالت
26	$\text{Se}^{2-} \longrightarrow \text{Se} + 2\bar{e}$	$\text{Se} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Se}^{2-}$	سيلينيوم
27	$\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Al}$	ألومنيوم
28	$\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\bar{e}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Cr}$	كروم
29	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\bar{e}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	ذهب
30	$\text{Au}^{+} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 2\bar{e}$	$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Au}^{+}$	ذهب
31	$\text{Au}^{2+} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Au}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Au}^{2+}$	ذهب
32	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{+} + \bar{e}$	$\text{Au}^{+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	ذهب
33	$\text{Mn}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	منجنيز
33	$\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	قصدير
35	$\text{AgBr} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^{-}$	اختزال بروميد الفضة	
	$\text{Ag} + \text{Br}^{-} \longrightarrow \text{AgBr} + \bar{e}$	أكسدة بروميد الفضة	
36	$\text{AgCl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	اختزال كلوريد الفضة	
	$\text{Ag} + \text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{AgCl} + \bar{e}$	أكسدة كلوريد الفضة	
37	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-}$	اختزال كلوريد الزئبقوز (الكالوميل)	
	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	أكسدة كلوريد الزئبقوز (الكالوميل)	
38	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	اختزال كبريتات الزئبق	
	$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e}$	أكسدة كبريتات الزئبق	
39	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\bar{e}$	أكسدة جزيء الماء	
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	اختزال الأكسجين في الوسط الحامضي	
40	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	اختزال جزيء الماء	
	$2\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$	أكسدة أيون الكبريتات	

الفصل الأول : الأكسدة والإختزال

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

41	$4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$	<p>أكسدة أيون الهيدروكسيد :</p> <p>اختزال الأكسجين في الوسط المائي</p>
42	$2\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	أكسدة أيون الكبريتات
43	<p>اختزال أيون البرمنجنات :</p> $\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	
44	<p>اختزال أكسيد الانتيمون في الوسط المائي :</p> $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Sb} + 6\text{OH}^-$	
45	<p>اختزال ثاني أكسيد المنجنيز في الوسط المائي :</p> $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$	
46	<p>اختزال أكسيد الفضة في الوسط المائي :</p> $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	
47	<p>اختزال أكسيد الزئبق ببطارية الزئبق :</p> $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	
48	<p>اختزال أكسيد الرصاص في الوسط الحامضي :</p> $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	

الفصل الثاني

الخلايا الجلفانية

02nd Chapter

Galvanic Cells

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الخلايا الجلفانية

Galvanic Cells

مقدمة

الكيمياء الكهربائية هو ذلك الفرع من **الكيمياء الفيزيائية**، الذي يهتم :

- بدراسة التحولات الكيميائية، الناتجة عن مرور التيار الكهربائي (في خلايا التحليل الكهربائي).
- وكذلك يهتم بإنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية (في الخلايا الجلفانية).

ولقد عرفنا مما سبق أن عملية التأكسد تتضمن **فقد إلكترونات** بينما عملية الاختزال تتضمن **اكتساب إلكترونات**، وعلى ذلك فإذا عملت الترتيبات أثناء حدوث تفاعل تأكسد – اختزال بحيث يمكن إمرار الإلكترونات التي تنتقل في تفاعل تلقائي من هذا النوع، خلال موصل فلزي فإنه يمكن استخدام هذا التفاعل كمصدر للطاقة الكهربائية (شكل (٢-١)، (٢-٢)) ويمكن حدوث ذلك إذا منعت المواد المتفاعلة من الاتصال المباشر بفصل المحاليل إما بحاجز مسامي أو بقنطرة ملحية.

وفي حالة اتصالها المباشر فإن الطاقة تنطلق على هيئة طاقة حرارية بدلاً من الطاقة الكهربائية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

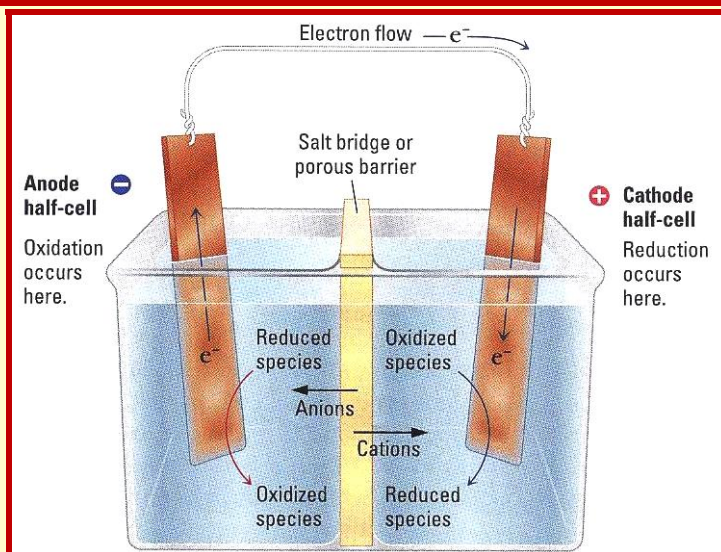


Fig. (2-1) : Summary of the terminology used in voltaic cells. Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the movement of ions-anions move from the salt bridge compartment to the anode compartment, and cations move from the salt bridge compartment to the cathode compartment. The compartments can be separated either by a salt bridge or a porous barrier.

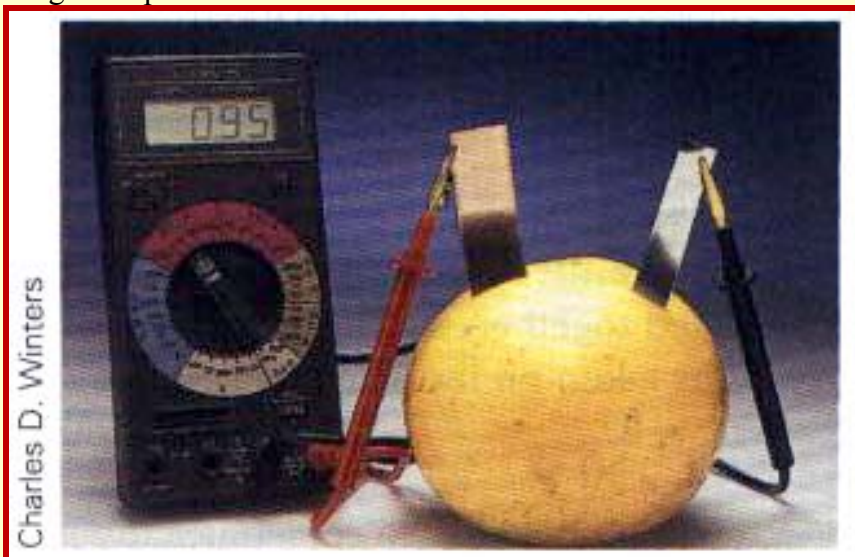


Fig. (2-2) : A grapefruit battery. A voltaic cell can be made by inserting zinc and copper electrodes into a grapefruit. A potential of 0.95 V is obtained. (The water and citric acid of the fruit allow for an ion conduction between electrodes). This cell is more complicated than the one in above figure.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أغراض الخلايا الكهروكيميائية

تستخدم الخلايا الكهروكيميائية لغرضين :

(أ) تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لبعض

التغيرات أو التفاعلات الكيميائية (خلايا جلفانية).

ومن الأمثلة على هذا النوع من الخلايا، الخلايا الجافة (خلايا لي

كلانشيه) والتي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية

(شكل (٢-٣)).

(ب) تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية وفيها يتم الحصول

على تفاعلات كيميائية نتيجة مرور تيار كهربائي في محلول،

وتسمى بعملية التحليل الكهربائي (خلايا التحليل الكهربائي).

ومثال ذلك البطاريات أثناء شحنها (كبطارية السيارة، بطارية

الجوال) وفيها يتم تحويل الطاقة الكهربائية إلى طاقة كيميائية (شكل

(٢-٤)).

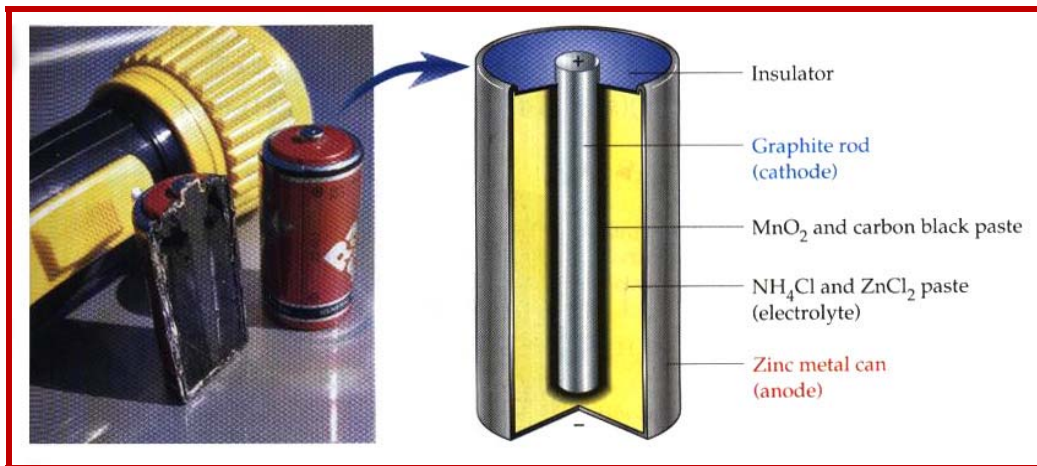


Fig. (2-3) : Leclanche' dry cell and a cutaway view.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



Fig. (2-4) : Lithium battery for use in a cell phone.

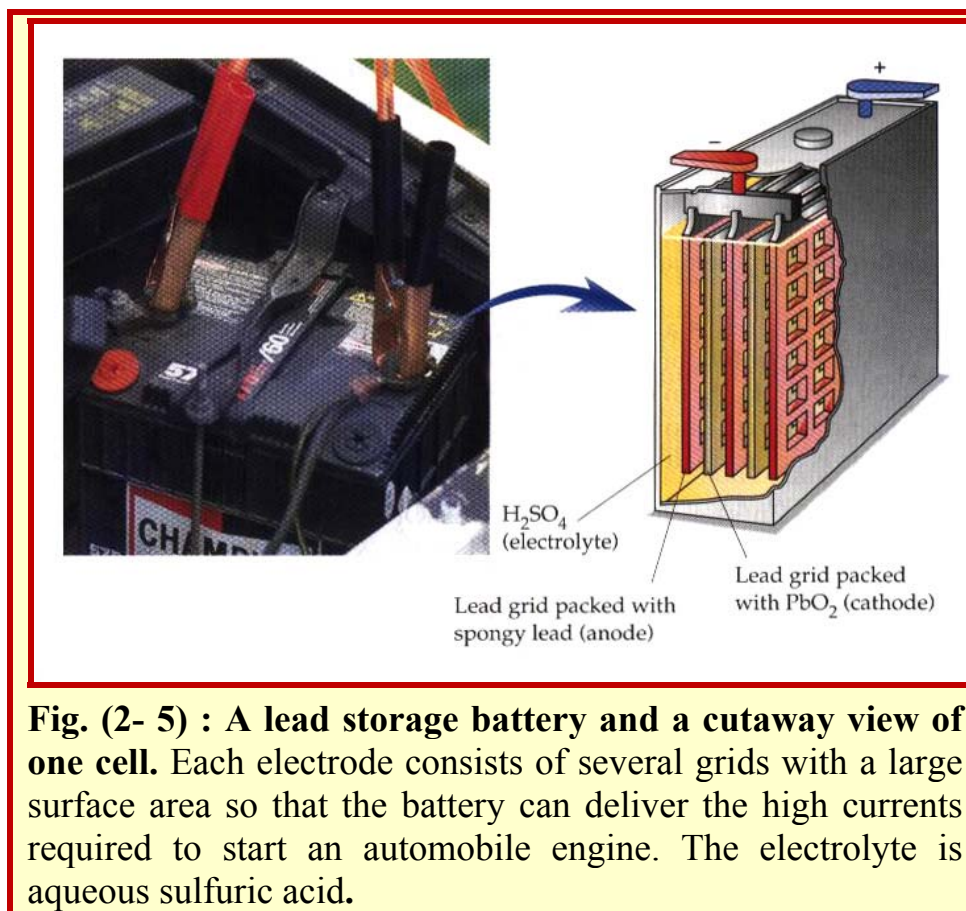
ولكن ما الفرق بين الخلية والبطارية؟

يمكن التفريق بينهما بالقول بأن :

- الخلية عبارة عن قطبين مغمورين في محلول إلكتروليتي قادر على إعطاء تيار كهربائي نتيجة لتفاعل كيميائي يتم داخل الخلية
- أما البطارية فهي عبارة عن سلسلة من خليتين أو أكثر. ومثال ذلك بطارية الرصاص (٦ فولت) وهي البطارية المستخدمة في السيارات وهي عبارة عن سلسلة من خليتين كل منهما ذات جهد قدره "٢ فولت" (شكل (٢-٥)).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة

في القرن الثامن عشر الميلادي وجد العالم الإيطالي جالفاني (Galvani) (١٧٣٧ – ١٧٩٨م)، وهو متخصص في مجال التشريح، أن انتفاضة لإرادية تتاب ضفدعاً حينما يتماس سلكان معدنيان موصولان بفخذه.

هذه كانت واحدة من **أشهر التجارب** التي نمت وتطورت حتى صارت فرعاً من الفروع الهامة في الكيمياء الكهربائية.

وقد وجد أن حدوث بعض التفاعلات الكيميائية يصاحبه فقد إلكترونات من قبل أحد المواد واكتسابها من قبل مادة أخرى.

وتسمى هذه التفاعلات بتفاعلات **الأكسدة والاختزال** باعتبار **الأكسدة هي عملية فقد إلكترونات والاختزال عملية اكتساب إلكترونات.**

ومجالات الاستفادة من الكيمياء الكهربائية لا حصر لها ابتداءً من ألعاب الأطفال وحتى المركبات الفضائية.

هناك نوع من الخلايا يستفيد من التغيرات الفيزيائية والكيميائية في إنتاج الطاقة. وشكل الطاقة الناتجة هذا هو ذلك الشكل الذي يحرص عليه الإنسان ويرغب من خلاله التعامل مع الطاقة، لأسباب عديدة أهمها أنه شكل نظيف بالنسبة للإنسان والبيئة إضافة إلى أنه قليل التكلفة وهذا هو شكل الطاقة الكهربائية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وفي هذا النوع من الخلايا يحدث تحويل للطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

- وكانت هذه الخلايا تسمى خلايا فولتا أو الخلايا الفولتية (Volta) الذي كان له قصب السبق في معرفة إمكانية الحصول على طاقة كهربائية من التفاعلات الكيميائية، ولكنها تعرف الآن **بالخلايا الجلفانية** نسبةً إلى جلفاني الذي كان له فضل في إيضاح فوائد هذا النوع من الخلايا.
- والنوع الآخر من الخلايا يعرف بخلايا **التحليل الكهربائي** وفيه يتم توصيل محاليل المواد الإليكتروليزية للتيار الكهربائي من خلال إحداث عمليات كيميائية (أكسدة واختزال) للأيونات السالبة والموجبة نتيجة لمرور التيار الكهربائي.

بكل بساطة، فإن الخلية الكهروكيميائية عبارة عن قطبين موصولين ببعض ومكونين لدائرة كهربائية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

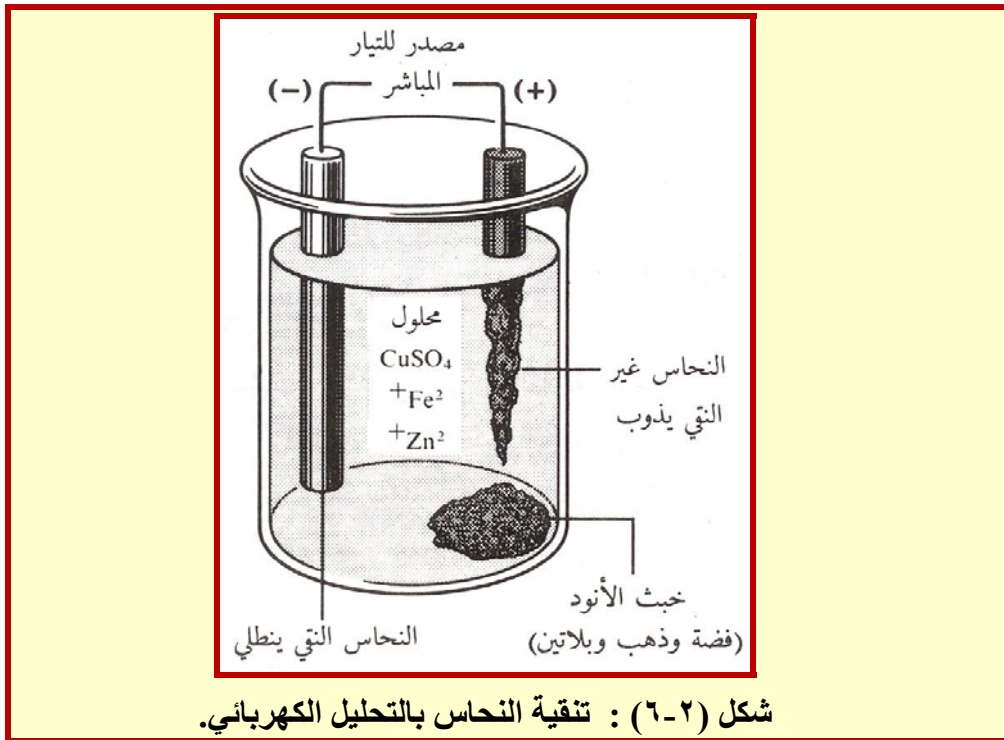
أهمية الكيمياء الكهربائية وتطبيقاتها

الكيمياء الكهربائية تقدم تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل :

- **تنقية المعادن** (شكل (٦-٢)) وفي هذا الشكل يتم تنقية النحاس من الشوائب التي به من خلال تكوين **خلية تحليل كهربائي** يجعل فيها قطب النحاس غير النقي مصعداً (يوصل بالطرف الموجب من البطارية) ويؤتى بقطب نحاس نقي يجعل مهبطاً ويوصل بالطرف السالب.

- وعند التوصيل تبدأ الشوائب صعبة الأكسدة مثل الذهب والفضة والبلاتين بالترسب في قاع الخلية على هيئة خبث، بينما بقية الشوائب (الخاصين والحديد) تتأكسد بالإضافة الى تأكسد النحاس نفسه.

- ثم يختزل النحاس المتأكسد على سطح قطب النحاس النقي ويطرسب وبذلك تمت تنقيته من شوائبه.



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

• تأكل المعادن (شكل (٧-٢))

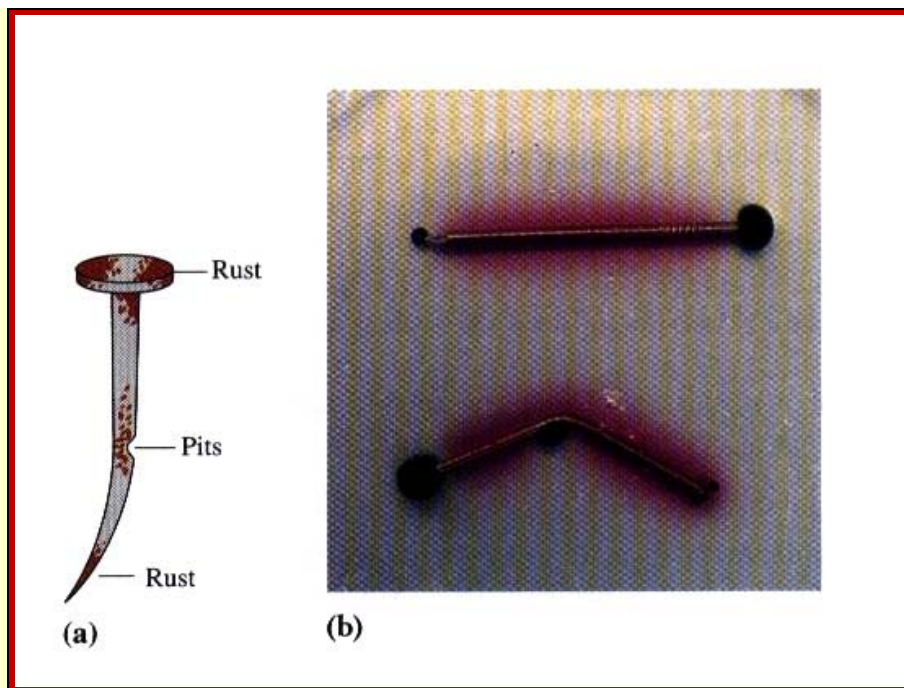


Fig. (2-7) :

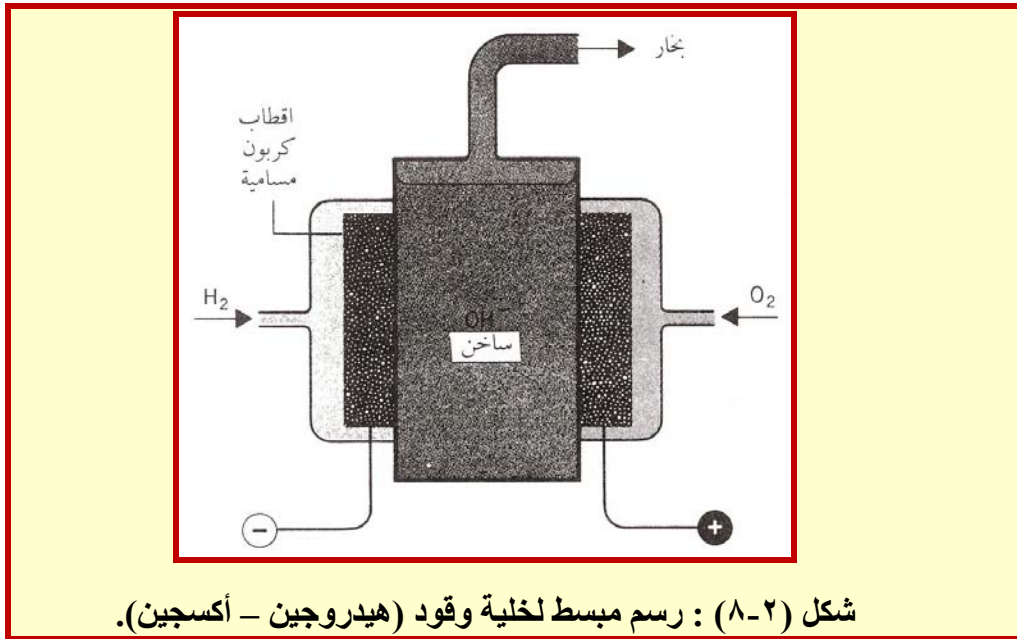
a) A bent nail corrodes at points of strain and "active" metal atoms.
 b) Two nails were placed in an agar gel that contained phenolphthalein and potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$. As the nails corroded they produced Fe^{2+} ions at each end and at the bend. Fe^{2+} ions react with $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions to form $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, an intensely blue-colored compound. The rest of each nail is the cathode, at which water is reduced to H_2 and OH^- ions. The OH^- ions turn phenolphthalein pink.

- تفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب في المحلول.
- وللعمليات الإلكتروليتية أهمية عملية في الكيمياء وفي الحياة اليومية. فالخلايا الإلكتروليتية تمدنا بمعلومات حول البيئة الكيميائية، وكذلك عن الطاقة اللازمة لحدوث العديد من تفاعلات الأكسدة والإختزال المهمة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- هذا بالإضافة الى أن التحليل الكهربائي يستعمل لعمل العديد من المركبات الكيميائية الهامة التي لها استعمالاتها في حياتنا، ومن أمثلتها، هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، الذي يستعمل لعمل الصابون، والورق، والعديد من الكيمائيات الأخرى، والمبيض السائل (NaOCl) المعروف تجارياً بالكلوركس.
- ولسنوات عديدة، لا تزال الخلايا الفولتية مثل الخلية الجافة تزود الأضواء الومضية، والراديوهات، والحاسبات الإلكترونية وآلات التصوير، وألعاب الأطفال، بالقوة اللازمة لتشغيلها. وقد حققت بطارية التخزين الرصاصية المعتادة تطبيقات واسعة الانتشار، خصوصاً في السيارات.
- أما خلايا الوقود فهي حديثة (شكل ٢-٨)، وفيها يتم الحصول على الطاقة من احتراق الوقود، ويتم تحويل هذه الطاقة مباشرة الى كهرباء. ولهذه الخلايا استعمالات عديدة، خصوصاً في سفن الفضاء.



شكل (٢-٨) : رسم مبسط لخلية وقود (هيدروجين - أكسجين).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- وقد ساعدت المعرفة الإلكتروكيميائية العلماء في إنتاج الأجهزة الحديثة اللازمة لتحليل التلوث وإجراء الأبحاث الطبية الحيوية.
- وبمساعدة المجسات الإلكتروكيميائية الدقيقة بدأ العلماء في دراسة التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الخلايا الحية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإليكترووليتات، وينص هذا القانون لفظياً ورياضياً على التالي :

الصيغة	النص أو المعادلة الرياضية
قانون أوم لفظياً	"شدة التيار (I) تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة (E)، وعكسياً مع المقاومة (R)،
قانون أوم رياضياً	$I = \frac{E}{R}$ <p>ويعبر عن شدة التيار (I) بوحدة الأمبير (A) ، والجهد (E) بالفولت (V)، والمقاومة (R) بالأوم (Ω).</p>

أقسام تيار الكهرباء

هناك نوعان من تيار الكهرباء المستمر والمتعدد.

نوع التيار	تعريفه
التيار المتردد	التيار المتردد هو التيار المستخدم في المنازل لكافة الأغراض من إنارة وتسخين وتشغيل للآلات – ويتولد من إدارة ملف من سلك النحاس في المجال المغناطيسي، وفيه تتردد الإلكترونات في اتجاهين متضادين بسرعة.
التيار المستمر	يتولد التيار المستمر من مركب (بطارية) أو مقومات التيار المتردد وفيه تتحرك الإلكترونات في اتجاه واحد فقط.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تقسيم المواد من حيث توصيلها

نوع المادة	التعريف
الموصلات	وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن.
المواد العازلة	وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي، وهي مركبات تحتوي على روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسيليكات.
أشباه الموصلات	وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة.
الإلكترونيات	وهي مواد : <ul style="list-style-type: none">• توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به• كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

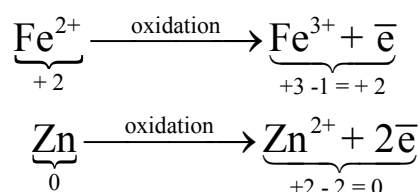
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تفاعلات الأكسدة والإختزال

تعريف الأكسدة (Oxidation)

مر معنا تعريفها في الفصل الأول وهو أن الأكسدة : " العملية التي يحدث فيها **فقد إلكترونات**، أو هي التفاعل الذي يؤدي الى جعل الأكسدة لذرة أو جزيء أو أيون أكثر إيجابية".

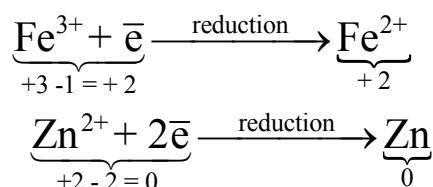
مثال توضيحي لتفاعل الأكسدة



تعريف الإختزال (Reduction)

الإختزال هو العملية التي يحدث فيها **اكتساب للإلكترونات** أو هو التفاعل الذي تصبح فيه الحالة التأكسدية لأيون أو ذرة أو جزيء أقل إيجابية.

مثال توضيحي لتفاعل الإختزال



ويلاحظ من المثالين السابقين أن عملية الإختزال هي التفاعل العكسي لعملية الأكسدة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

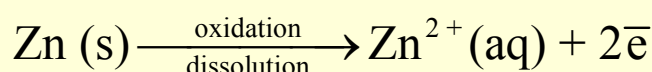
مثال توضيحي لتفاعل أكسدة واختزال

عند غمر قطعة خارصين (Zn) في محلول كبريتات نحاس (CuSO₄) كما في (شكل (٩-٢)، (١٠-٢))

يحدث تفاعل تلقائي يتم بموجبه الآتي :

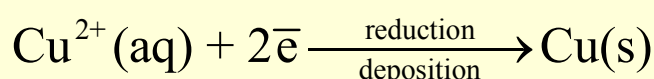
١ يتأكسد الخارصين وتذوب بذلك قطعة الخارصين تدريجياً (تتأكسد ، تتآكل).

ويكون نصف تفاعل الأكسدة (التآكل) هو :



٢ تختزل أيونات النحاس وتترسب على قطعة الخارصين.

ويكون نصف تفاعل الاختزال (الترسيب) كما يلي :



وبمرور الزمن يلاحظ :

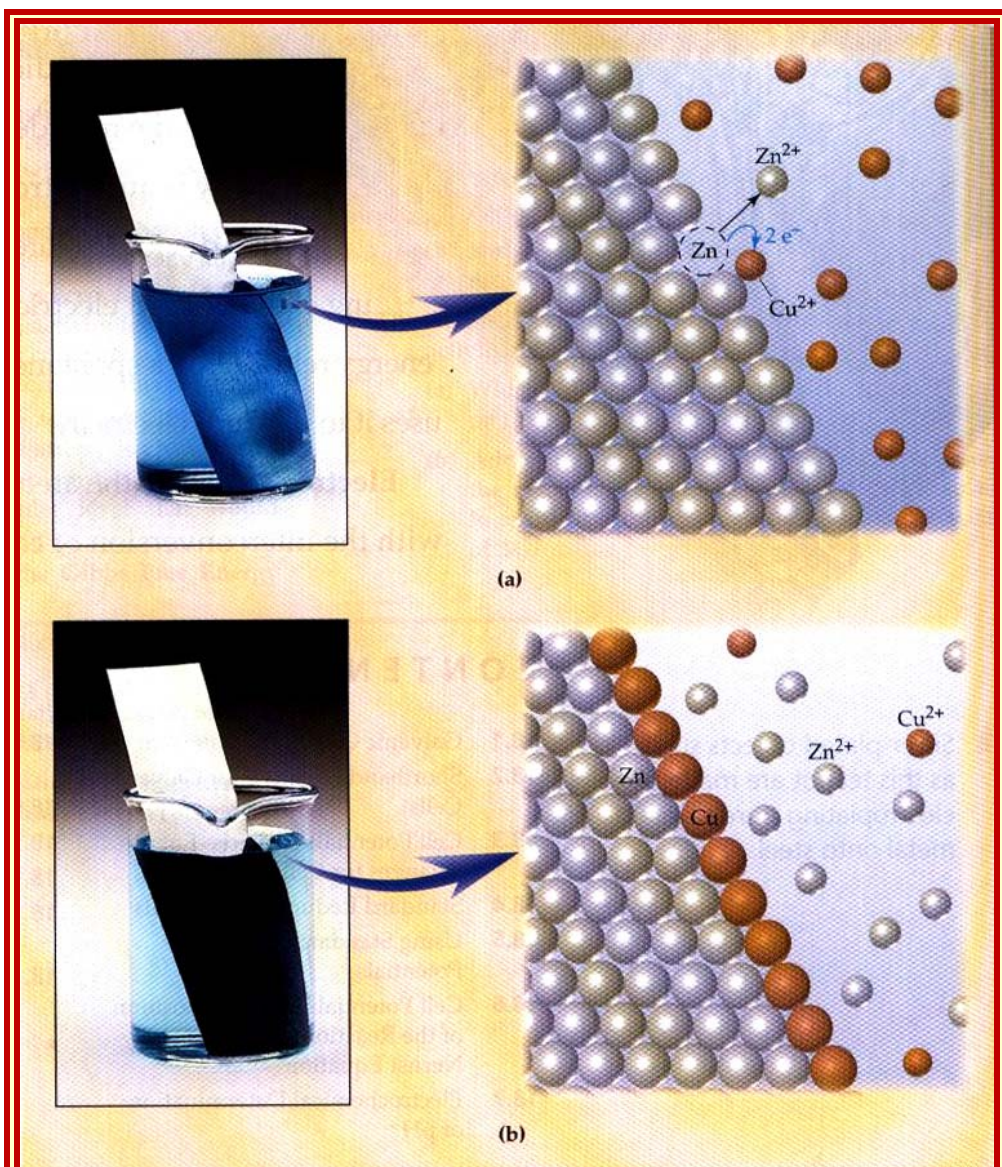
- **ترسب طلاء أزرق** داكن على قطعة الخارصين (وهو النحاس)
- وكذلك يلاحظ أن **لون محلول أيونات النحاس** الأزرق بدأ يبهت بسبب نقصان تركيز أيونات النحاس في المحلول حيث أنها هي المسؤولة عن اللون الأزرق.

٣ يصاحب التفاعل انطلاق حرارة. وبالتالي فإنه لم يستفد من الإلكترونات في عمل

شغل بسبب عدم تدفقها في أسلاك خارجية حيث أنها تلتقط مباشرة من قبل أيونات النحاس بسبب تلامس المادة المؤكسدة والمادة المختزلة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**Fig. (2-9) :**

a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.

b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ fades from the solution.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

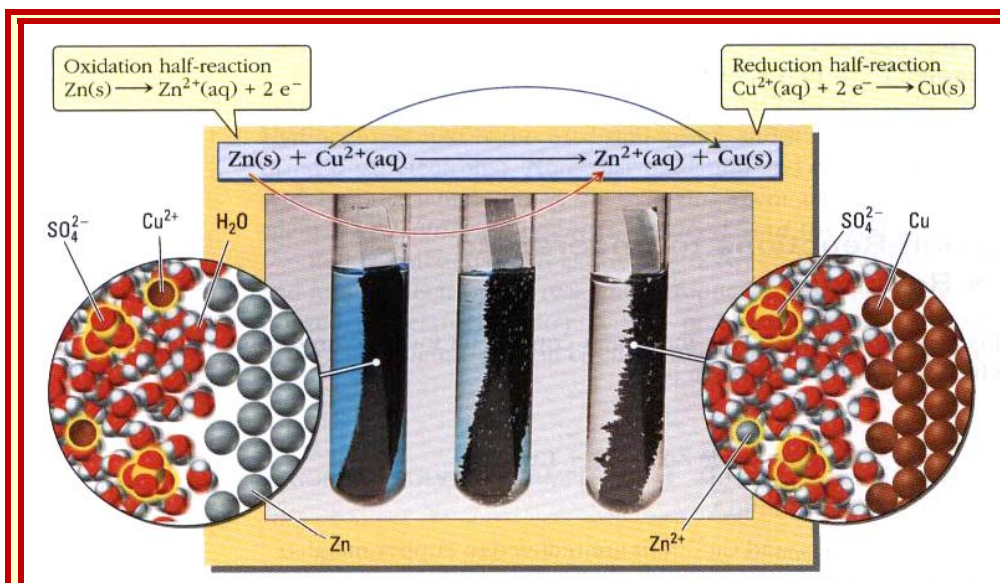


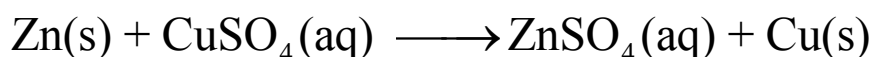
Fig. (2-10) : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution.
 $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as Cu^{2+} ions are reduced to metallic copper. The zinc ions in aqueous solution are colorless.

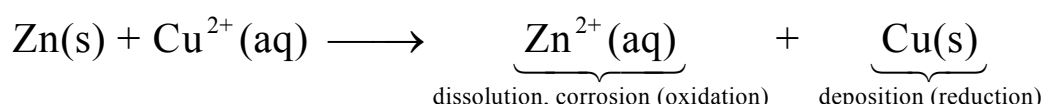
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ويمكن أن يكتب التفاعل الكلي لنصفي التفاعل السابقين (الأكسدة – الإختزال) على الصورة التالية :



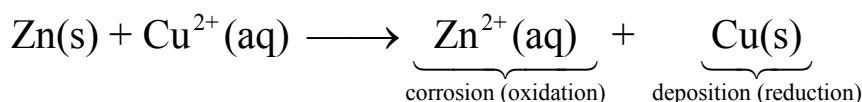
أو تكتب مختصرة :



والسؤال : بالنسبة للإلكترونات الناتجة عن عملية الأكسدة هل تتدفق في هذه الحالة (أي في حالة غمر قطب الخارصين في محلول كبريتات النحاس؟

والجواب : لا يحدث أي تدفق للإلكترونات نظراً لتلامس ذرات الخارصين (Zn(s)) وأيونات النحاس (Cu²⁺(aq)) لذلك تفقد الطاقة الكهربائية على هيئة حرارة.

كيف يمكن الاستفادة من التفاعل السابق كمصدر للتيار الكهربائي؟
يمكن الاستفادة من التفاعل :

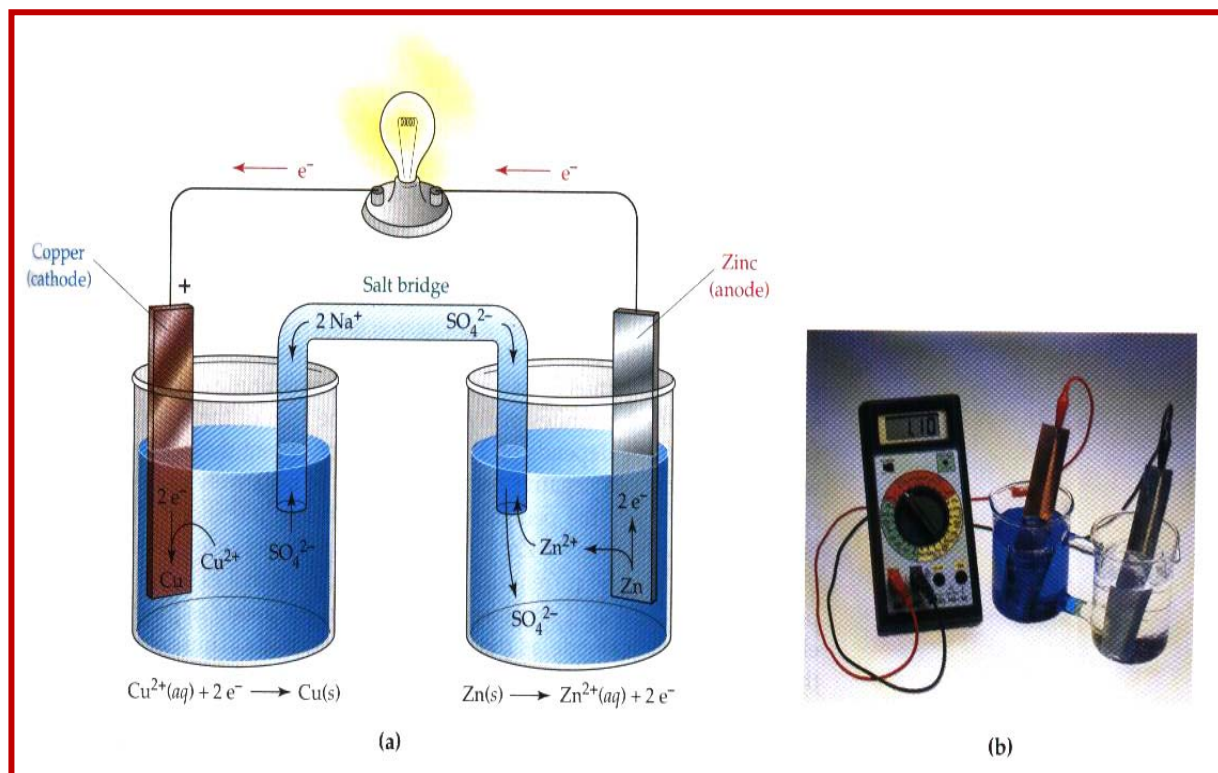


كمصدر للتيار الكهربائي بتصميم خلية (cell) يتم من خلالها التفاعل، ويمكن للإلكترونات أن تتدفق عبر وسيلة اتصال خارجية.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وكان أول من صمم خلية للاستفادة من التيار الكهربائي الناتج من هذا التفاعل هو العالم دانيال (شكل (٢-١١)).

**Fig. (2-11) :**

a) A galvanic cell that uses the oxidation of zinc metal to Zn^{2+} ions and the reduction of Cu^{2+} ions to copper metal. Note that the negative particles (electrons in the wire and anions in solution) travel around the circuit in the same direction. The resulting electric current can be used to light a lightbulb.

b) An operating Daniell cell. The salt bridge in part (a) is replaced by a porous glass disk that allows ions to flow between the anode and cathode compartments but prevents bulk mixing, which would bring Cu^{2+} ions into direct contact with zinc and short-circuit the cell. The lightbulb in part (a) is replaced with a digital voltmeter.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الخلايا الجلفانية

Galvanic Cells

- **الخلية الجلفانية** عبارة عن الوسيلة التي يتم بها تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية نتيجة لحدوث تفاعلات كيميائية (أو هي النظام الذي يمكن من خلاله الحصول على تيار كهربائي كنتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية).
- **والخلية الجلفانية** تتكون من قطبين (احدهما سالب والآخر موجب) كل منهما على اتصال بمحلول يحتوي على أيونات هذا القطب.
- **والقوة الدافعة الكهربائية** (e.m.f) (electromotive force) لهذه الخلية تتناسب طردياً مع شدة التفاعل الكيميائي الذي يتم بها.
- ويحتوي القطب السالب (المصعد anode) في الخلية الجلفانية على عدد كبير من **الإلكترونات** أكثر من التي يحتويها القطب الموجب (الكاثود cathode) وبناءً على ذلك **فإن التيار الكهربائي يسري في الدائرة الخارجية من القطب السالب إلى القطب الموجب.**
- وبمعلومية اتجاه التيار فإنه يمكن بسهولة معرفة التفاعلات الكيميائية المسؤولة عن انطلاق الإلكترونات عند القطب السالب

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

باكتساب إلكترونات من القطب الموجب وذلك من الطبيعة الكيميائية لمواد الأقطاب المستخدمة على أساس نظرية الأكسدة والإختزال.

- إن العملية الكيميائية التي تتم عند القطب الموجب هي عملية اختزال (اكتساب إلكترونات)،
- بينما العملية الكيميائية التي تتم عند القطب السالب هي عملية أكسدة (فقد إلكترونات)
- والمجموع الجبري لكلا التفاعلين الحادثين عند القطب السالب والموجب سوف يعطي التفاعل الكلي،
- والمجموع الجبري لجهد القطبين سوف يعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية (جهد الخلية).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تركيب خلية دانيال الجلفانية

تتألف خلية دانيال الجلفانية (Daniel cell) من قطبين :

قطب خارصين (زنك Zn) مغمور في محلول أيوناته (مثاله قطب خارصين مغمور في محلول كبريتات خارصين $ZnSO_4$).

■ قطب نحاس (Cu) يغمر في محلول أيوناته (مثاله قطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس $CuSO_4$).

■ يوصل القطبان خارجياً عن طريق دائرة خارجية تتألف من موصل معدني (سلك كهربائي) متصل بجلفانومتر (فولتامتر V) (أو أي جهاز لقياس شدة التيار) وتسري الإلكترونات عبر هذا الموصل.

■ ويفصل بين محلولي القطبين بحاجز (غشاء) مسامي (شكل ٢-١٢)، ((١٣-٢)) يسمح فقط بتبادل الأيونات بين المحلولين (عند

مرور التيار الكهربائي) ولكنه يمنع الامتزاج الميكانيكي بينهما.

■ ويمكن أن يوضع المحلولان في وعائين (إنائين) منفصلين (two beakers) ويسمى كل إناء بنصف خلية (half cell)،

وأحياناً يسمى بقطب الخلية (cell electrode).

■ ويسمى التفاعل الحاصل في نصف الخلية بتفاعل نصف الخلية (half cell reaction).

■ وفي حالة وضع المحلولين في إنائين منفصلين فإنهما يوصلان بقنطرة ملحية (الأشكال (١٣-٢) – (٢١-٢)).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- **وتملأ القنطرة الملحية** بمحلول مشبع من محلول إلكتروليتي لمادة أيونية مثل نترات البوتاسيوم (KNO_3) أو كلوريد البوتاسيوم (KCl) واللذان لا يحدث لهما أي تغيير (تفاعلات) عند توصيل الخلية.

وظيفة القنطرة الملحية

١	توصيل الدائرة الكهربائية للسماح بانتقال الإلكترونات. وبدون القنطرة الملحية لن تتم أي تفاعلات أكسدة أو اختزال.
٢	تعويض نقص الأيونات في المحاليل ، وذلك بأن يسمح المحلول فيها بانتقال الأيونات التي بها بين الإناءين من أجل المحافظة على تعادل المحاليل كهربائياً (أي يتساوى في المحلول عدد الشحنات الموجبة وعدد الشحنات السالبة وتكون المحصلة صفراً - أي متعادلة كهربائياً).
٣	منع التماس (الاتصال) المباشر بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة.

ومما سبق فإن **اكتمال الدائرة في الخلية الجلفانية** لا يكون إلا بتحقيق نوعين من التوصيل :

- (١) التوصيل بين القطبين بأسلاك خارجية
 - (٢) التوصيل بين المحلولين إما بغشاء مسامي أو بقنطرة ملحية.
- وسنعرف لاحقاً مميزات كل طريقة وأي الطريقتين أفضل في التوصيل.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

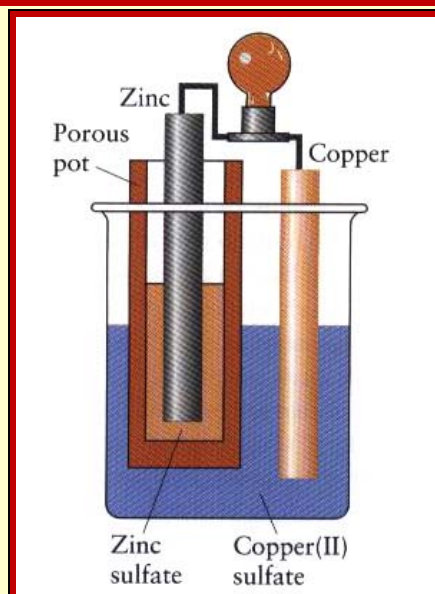
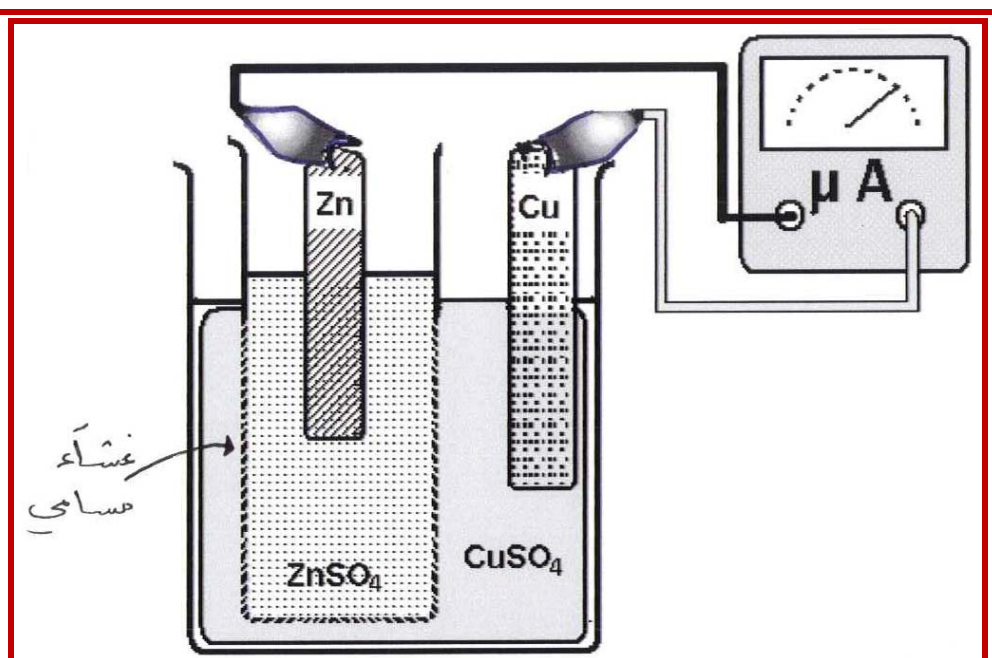


Fig. (2-12) : The Daniel cell consists of copper and zinc electrodes dipping into solutions of copper(II) sulfate and zinc sulfate, respectively. The two solutions make contact through the porous pot, which allows ions to pass through to complete the electrical circuit.



شكل (٢-١٣) : خلية دانيال، وفيها يستخدم غشاء مسامي

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

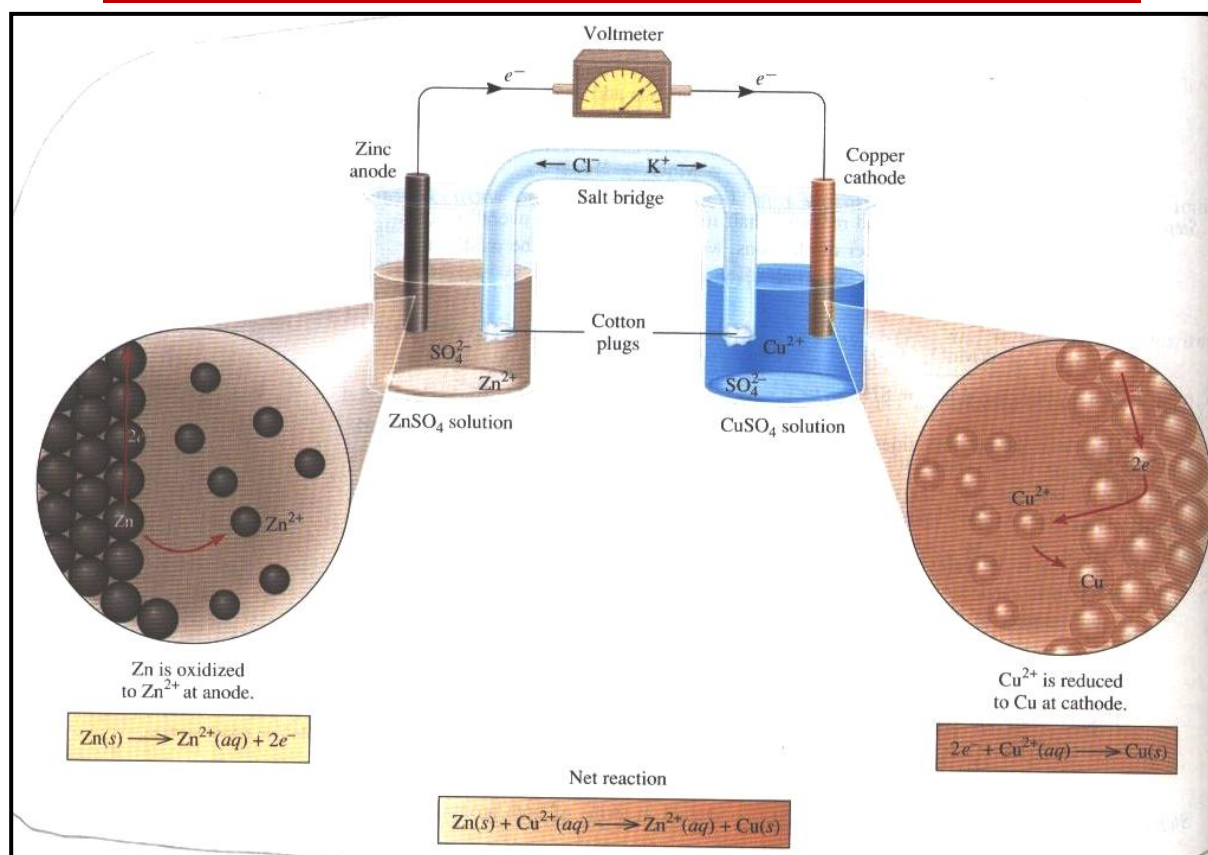
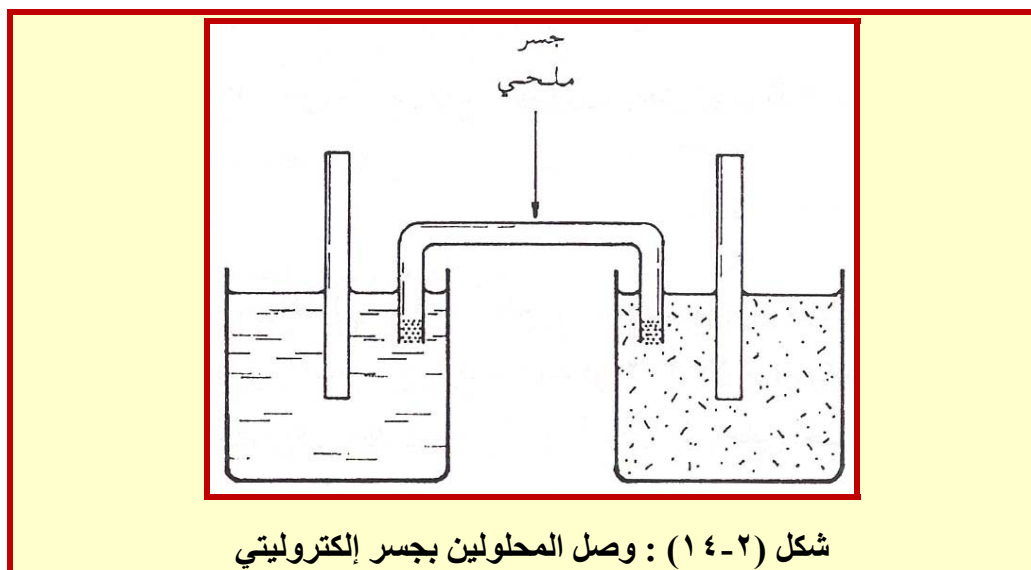


Fig. (2-15) : A galvanic cell. The salt bridge (an inverted U tube) containing a KCl solution provides an electrically conducting medium between two solutions. The openings of the U tube are loosely plugged with cotton balls to prevent the KCl solution from flowing into the containers while allowing the anions and cations to move across. Electrons flow externally from the Zn electrode (anode) to the Cu electrode (cathode).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

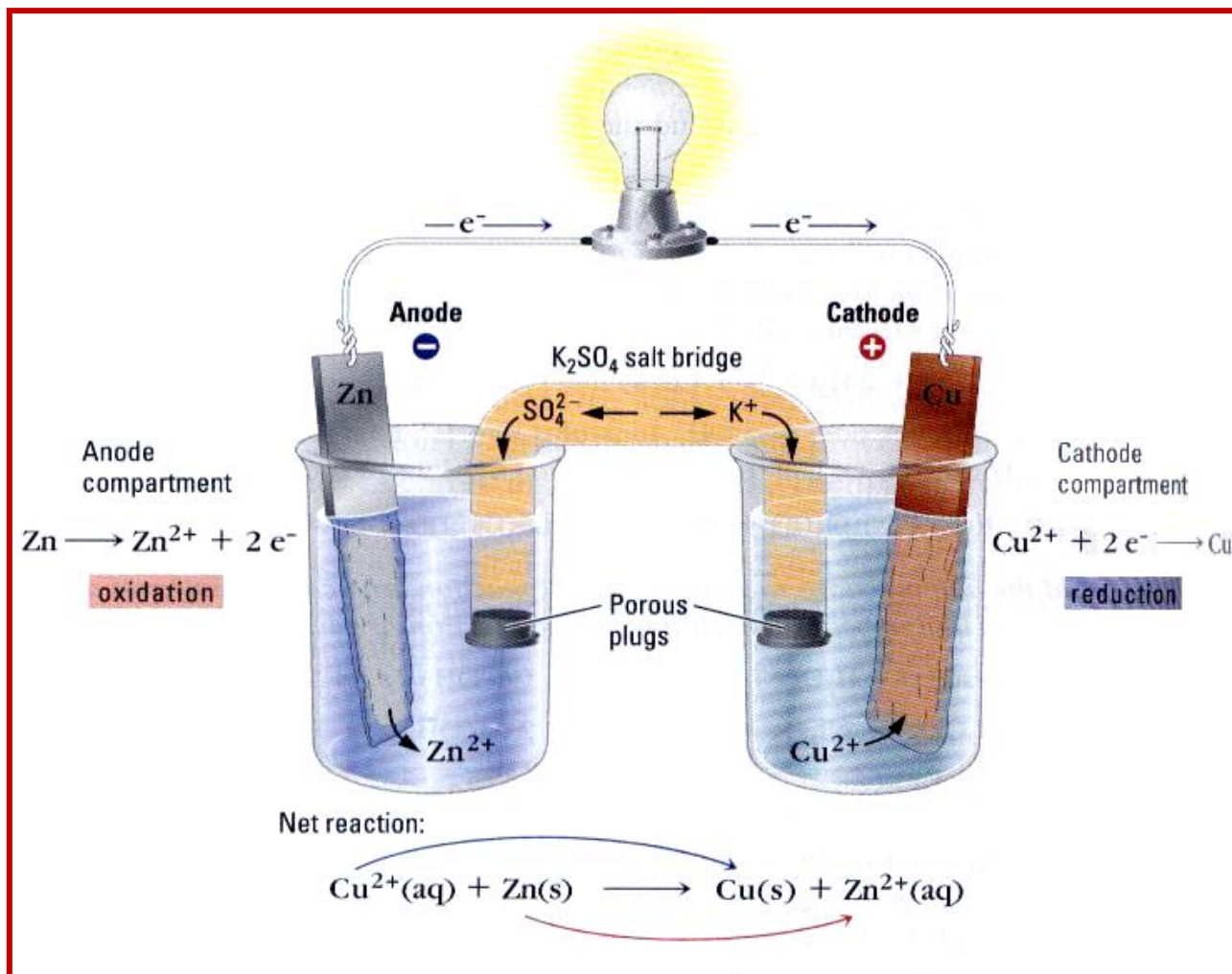


Fig. (2-16) : A simple electrochemical cell. The cell consists of a zinc electrode in a solution containing Zn^{2+} ions (left), a copper electrode in a solution containing Cu^{2+} ions (right), and a salt bridge that allows ions to flow into and out of the two solutions. When the two metal electrodes are connected by a conducting circuit, electrons flow from the zinc electrode, where zinc is oxidized, to the copper electrode, where copper ions from the solution are reduced

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

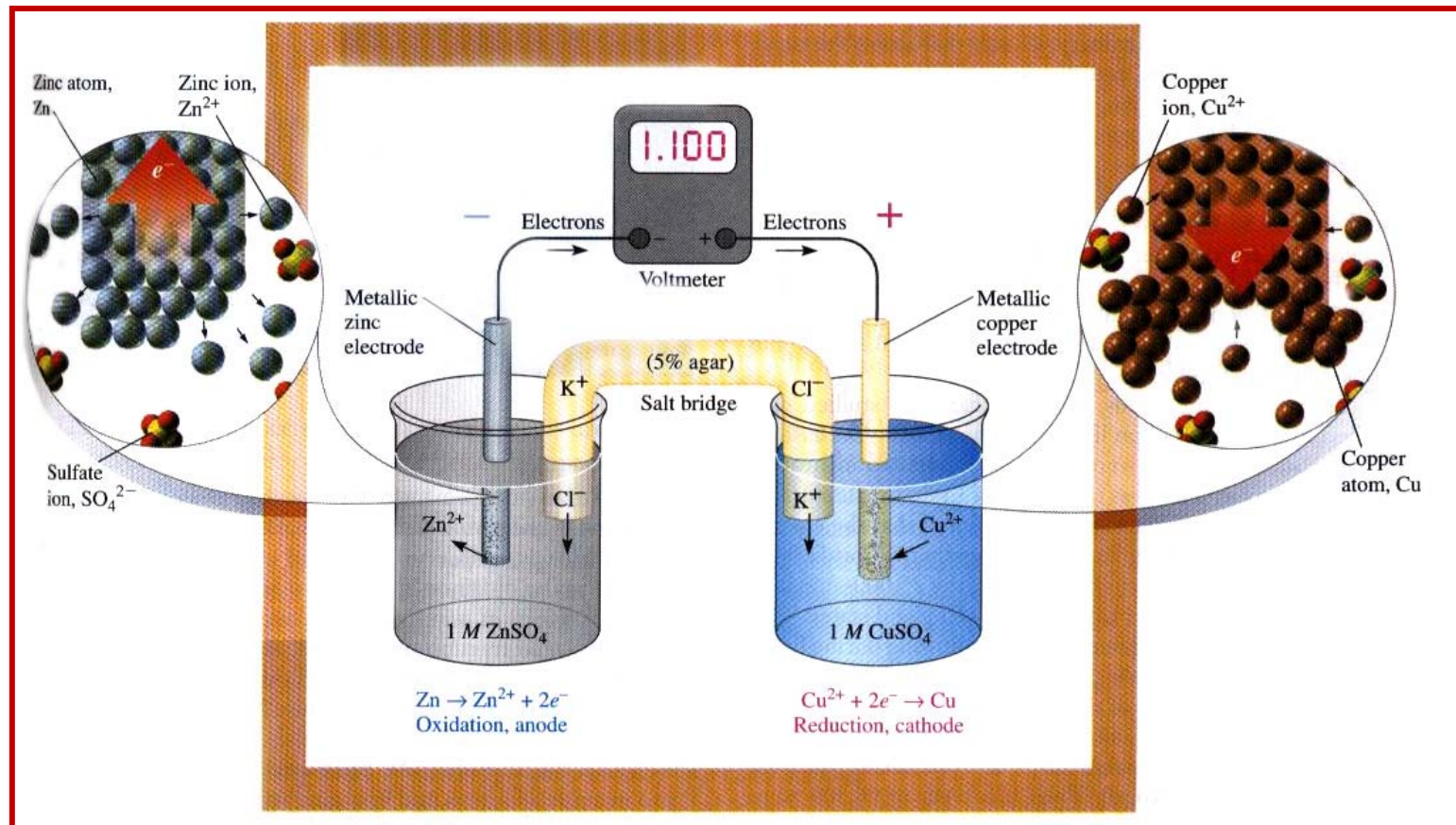
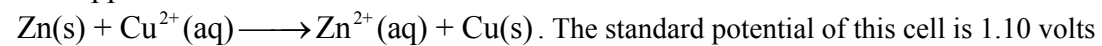


Fig. (2-18) : The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

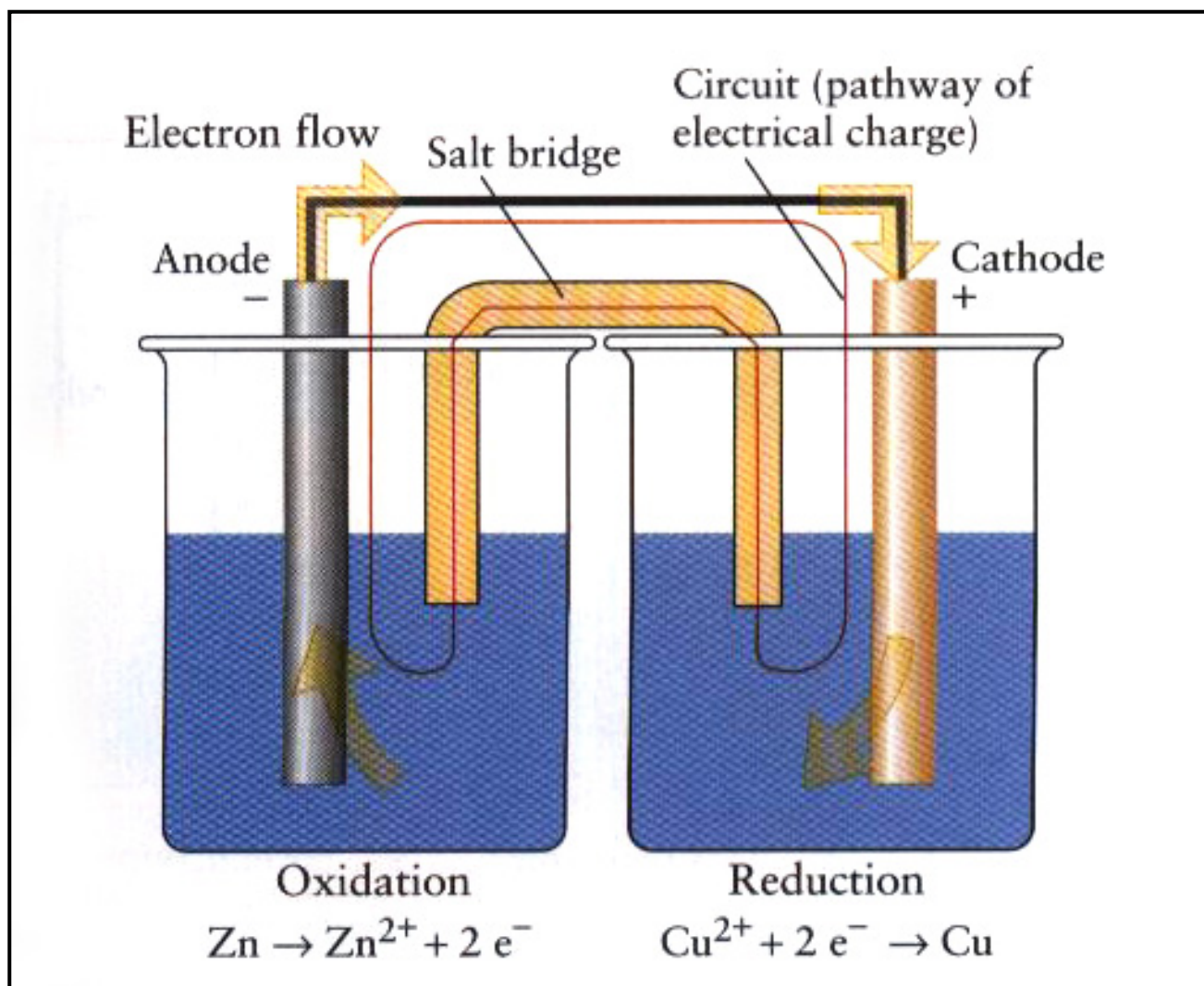


Fig. (2-19) : Electrons produced by oxidation leave a galvanic cell at the anode (-), travel through the external circuit, and reenter the cell at the cathode (+), where they cause reduction. The circuit is completed inside the cell by migration of ions through the salt bridge. A salt bridge is unnecessary when the two electrodes share a common electrolyte. The narrow red line outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

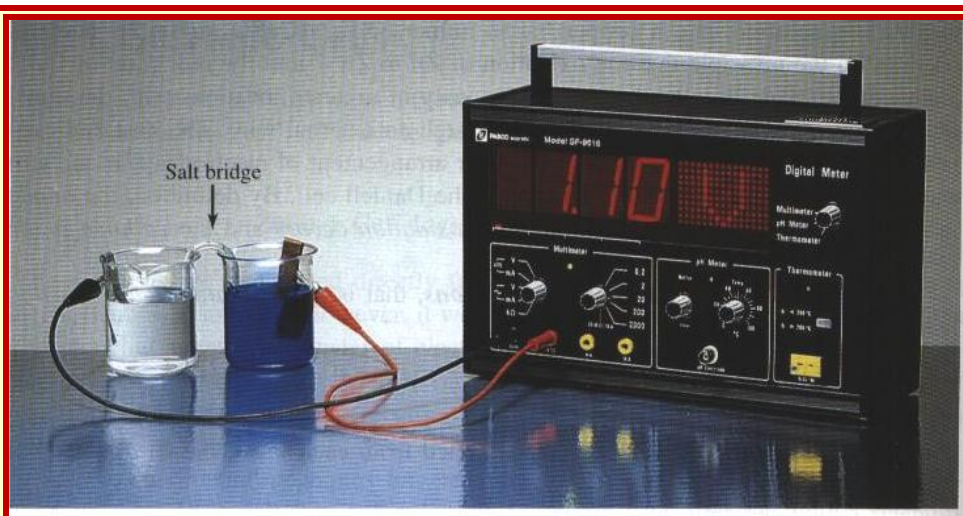


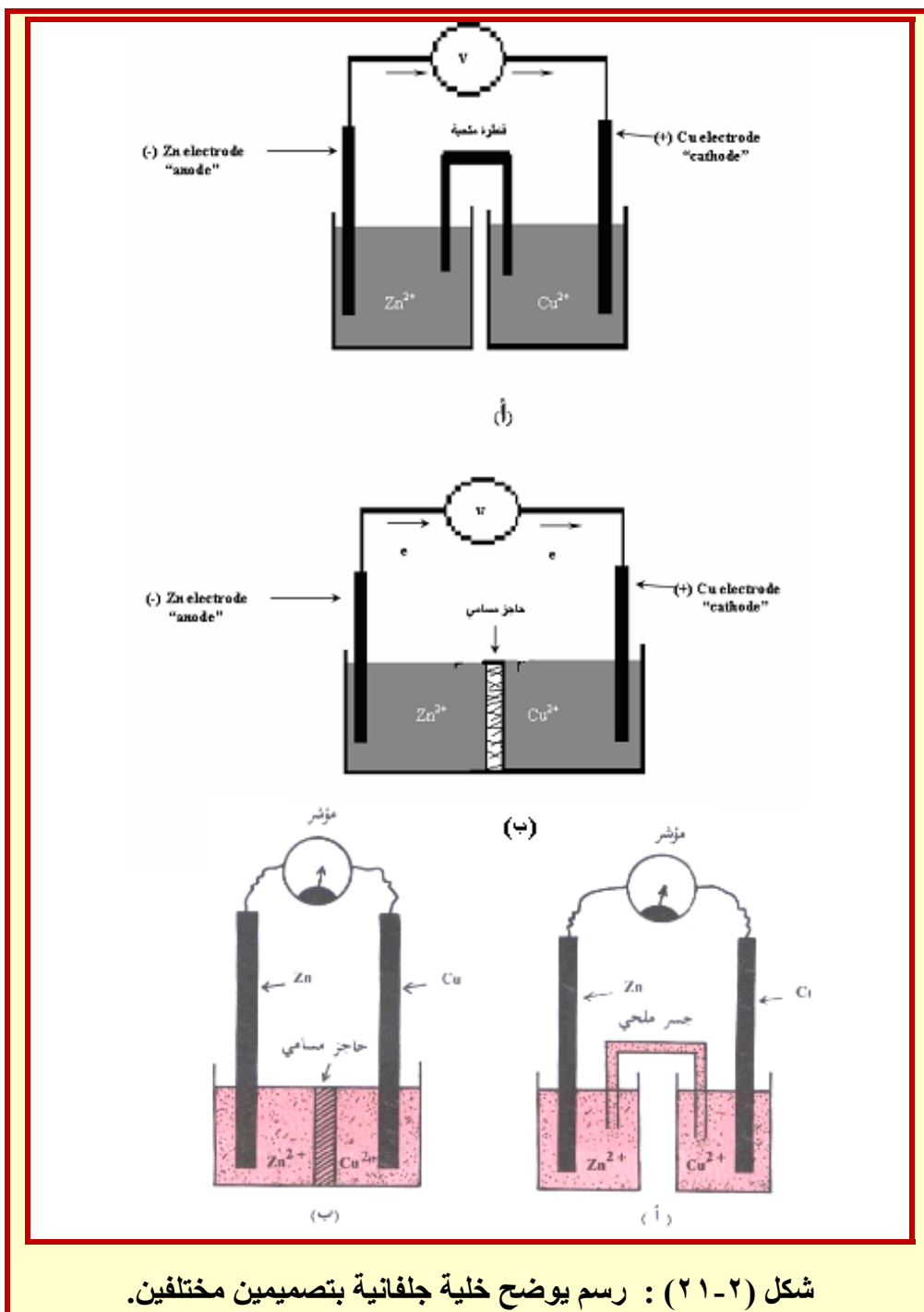
Fig. (2-19) : Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of ZnSO_4 and CuSO_4 are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.



Fig. (2-20) : The cell potential is measured with an electronic voltmeter, a device that draws negligible current so that the composition of the cell does not change during the measurement. The display shows a positive value when the (+) terminal of the meter is connected to the cathode of the galvanic cell.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



شكل (٢-٢١) : رسم يوضح خلية جلفانية بتصميمين مختلفين.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وصل الأقطاب (Connecting Electrodes)

- لما كان القطب يتكون من قضيب لمادة ما مغموراً في محلول،
فإن وصل قطب بآخر لتكوين خلية، يتطلب وصل القضيبين ببعض والمحلولين ببعض أيضاً. وسيؤدي ذلك إلى تكوين خلية جلفانية تتحرك فيها الإلكترونات من أحد القضيبين إلى الآخر وذلك بقوة كهربائية معينة تسمى القوة الدافعة الكهربائية (electromotive force). ويرمز لها بالرمز (ق. د. ك) (e. m. f) وهي تساوي الفرق في الجهد الكهربائي بين النقطتين اللتين يتم بينهما انتقال الإلكترونات.
- وبالنسبة لوصل القضيبين من الخارج فيتم عادة بموصل فلزي وهذه عملية سهلة ولا تمثل معضلة كبرى في الموضوع.
ولذلك، ولكى يكون الفرق في الجهد الكهربائي بين هاتين النقطتين هو نفسه الفرق في الجهد الكهربائي بين القطبين قبيل وصلهما ببعض، فإنه لا بد لعملية وصل المحلولين ألا تساهم – سلباً أو إيجاباً – في جعل الجهد بين النقطتين بعد الوصل مختلفاً عنه قبل الوصل.
ويعد تحقيق الشرط السابق بأقصى ما يمكن فناً كهروكيميائياً بحد ذاته، ولكنه فن علمي، ونتعرض له فيما يلي بإيجاز.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

طرق وصل المحلولين في الخلية الجلفانية :

تعتمد طريقة وصل المحلولين بصورة مبدئية على نوع القطبين المكونين للخلية.

مثال ذلك الحالات التالية :

(١) **قضيبان لنفس المعدن** مغمورين في محلولين لنفس المادة مختلفين في التركيز،

(٢) أو **قضيبان لمعدنين مختلفين** مغمورين في محلولين مختلفين. ولا بد في مثل هذه الحالة من وصل المحلولين ببعض ويتم ذلك بإحدى الطريقتين التاليتين :

الطريقة الأولى للوصل بين المحلولين : استخدام الغشاء المسامي

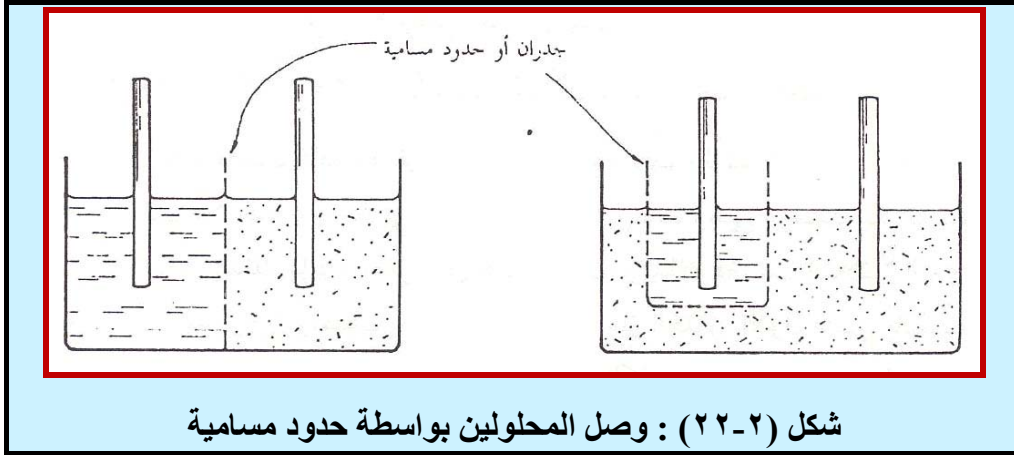
وفي هذه الطريقة يفصل بين المحلولين جدار أو سطح أو غشاء يسمح بمرور مكونات المحلولين من خلاله التي يوضحها الشكل (٢-٢٢)

س) ما عيب هذه الطريقة؟

الخلية المتكونة باستخدام الغشاء المسامي سينشأ فيها جهد كهربائي جديد في منطقة تماس المحلولين على جانبي الحدود.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

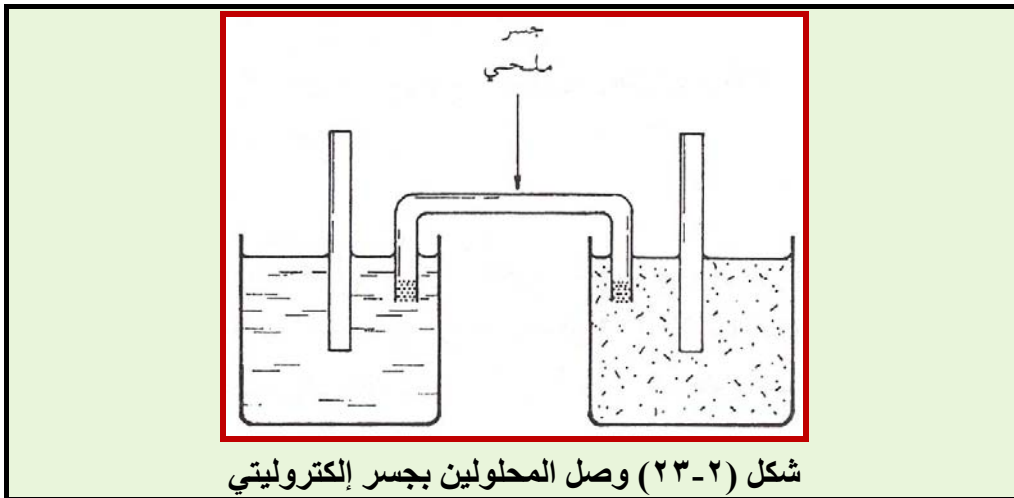
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

**الطريقة الثانية للوصل بين المحلولين : استخدام القنطرة الملحية**

من الطرق المعتبرة لوصل المحلولين أن يستخدم جسر أو قنطرة من **محلول إلكتروليتي ثالث** تتحرك خلاله الأيونات بالاتجاهين كما في شكل (٢-٢٣) وعادة ما يكون المحلول الثالث لملح معين.

بم تتميز هذه الطريقة في الوصل؟

تمتاز هذه الطريقة أن الجهد الذي ينشأ عند حدود تماس القنطرة مع أي من المحلولين يمكن الحد منه ليكون ذا مقادير يمكن إهمالها. ويتم ذلك بالتحكم بعدد من المؤثرات أهمها نوع الملح المستخدم.

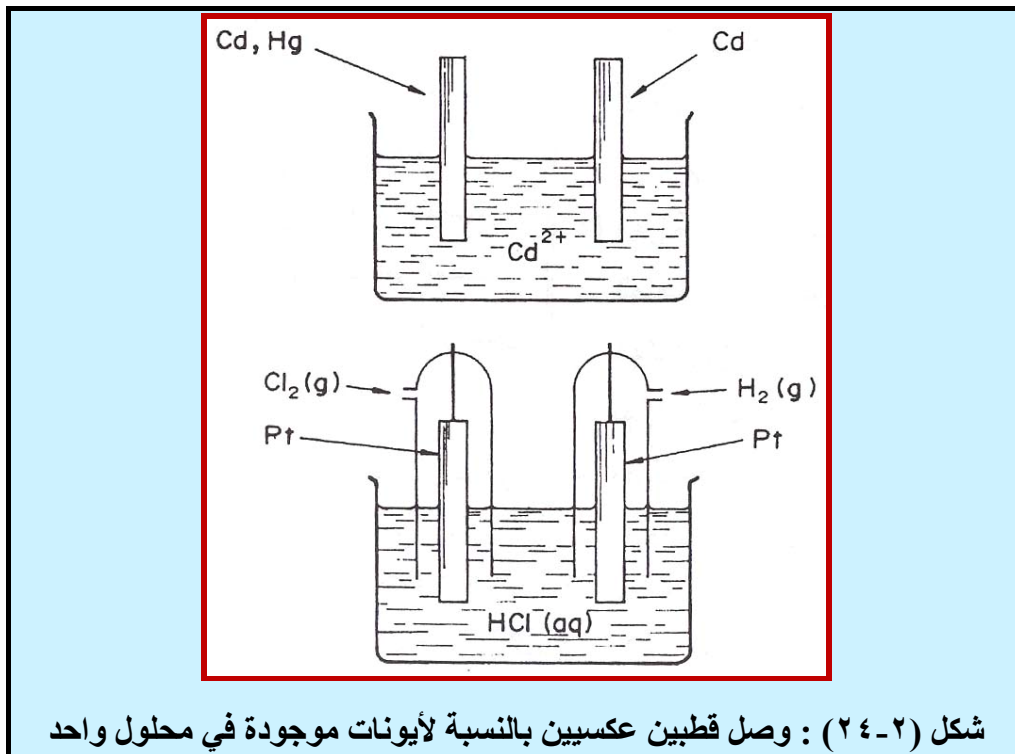


الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أمثلة توضيحية

- قضيب كادميوم نقي (Cd) وقضيب كادميوم مملغم بالزنابق (غير نقي). في مثل هذه الحالة فإن كلا القضيبين عكسي بالنسبة لنفس الأيونات وهي أيونات الكادميوم الثنائي (Cd^{2+})، **ولذلك فإنهما يغمران في نفس المحلول.**
- قضيب البلاتين الذي يمر عليه غاز الهيدروجين وقضيب بلاتين آخر يمر عليه غاز الكلور. **الأول عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين والآخر عكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد** ويمكن الحصول على هذين الأيونين معاً في محلول حمض كلوريد الهيدروجين. ويوضح الشكل (٢٤-٢) هذه الأمثلة.



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وفي الواقع فإن وصل الأقطاب يعد من الأمور ذات الأهمية البالغة في موضوع الخلايا الجلفانية، **فحسب طريقة الوصل يمكن الحصول على خلايا جلفانية متنوعة**، بمعنى أن هذا التنوع سببه هو طريقة الوصل نفسها. **وكذلك فإنه تبعاً لطريقة الوصل ستكون الخلية الجلفانية قادرة على تأدية وظائف محدودة ومعينة.**

- ولكن من الضروري في هذا الصدد التأكيد على أن وصل المحلولين **بالطريقة الأولى (باستخدام غشاء مسامي)** لا بد وأن يؤدي إلى **نشوء جهد كهربائي في منطقة التماس أو الاتصال**، ويسمى هذا الجهد بجهد الاتصال السائل أو اختصاراً **جهد الاتصال** (potential liquid junction)، كما يسمى أحياناً **جهد الوصلة السائلة**، وعادة ما يكون مقدار هذا الجهد في حدود (0.15 V).
- في حين سيؤدي استعمال محلول ثالث (قنطرة ملحية) حسب الطريقة الثانية **إلى إلغاء هذا الجهد أو إلى خفضه** إلى مقادير يمكن إهمالها.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

سريان التيار في الخلايا الجلفانية

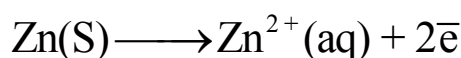
Flow of Current in Galvanic Cells

(س) صف ما يحدث في خلية دانيال من تفاعلات (شكل ٢-٢٥).

عند توصيل قطبي الخلية عن طريق دائرة خارجية (سلك + جلفانومتر) نلاحظ مرور تيار كهربائي مع حدوث التغيرات الآتية :

(١) نقص وزن قطب الخارصين

عند قطب الخارصين (Zn) تنتج الإلكترونات بسبب أكسدة (ذوبان) معدن الخارصين إلى أيونات خارصين (تفقد ذرات الخارصين إلكتروناتها متحولة إلى أيونات) حسب التفاعل التالي :



وبالتالي يزداد تركيز أيونات الخارصين في المحلول (Zn^{2+}).

وهذا القطب هو الذي يدفع الإلكترونات في الدائرة الخارجية ولذلك يسمى مصعداً (أنوداً anode) ويوصف بأنه سالب لتولد الإلكترونات عنده.

● وقيمة جهد هذا القطب في السلسلة الكهروكيميائية أكثر سالبية من جهد قطب النحاس ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.763 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ V}$).

وينشأ نتيجة لذلك **فرق جهد يسمى جهد الخارصين.**

■ تنتقل الإلكترونات المتولدة عند قطب المصعد (Zn) عبر الموصل الخارجي (السلك المعدني)، وبالتالي تصل إلى القطب الآخر في

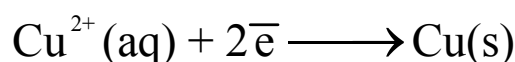
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الخلية (قطب النحاس)، ويسمى هذا القطب مهبطاً (كاثوداً cathode) ، ويوصف بأنه قطب موجب.

٢) زيادة وزن قطب النحاس

عند وصول الإلكترونات الى هذا القطب فإنها ستقوم **باختزال** أيونات النحاس المتصلة بالقطب (الموجودة في محلول كبريتات النحاس) طبقاً للتفاعل التالي:



فنتحول إلى **ذرات نحاس تترسب على قطب النحاس**، مما ينتج عنه نقص في تركيز أيونات النحاس (Cu^{2+}) في منطقة المهبط. وزيادة في وزن قطب النحاس. ويسمى هذا التفاعل بتفاعل قطب النحاس وينشأ فرق جهد يسمى **جهد قطب النحاس**. وعلى هذا الأساس يعتبر النحاس في هذه الخلية هو المهبط (cathode).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

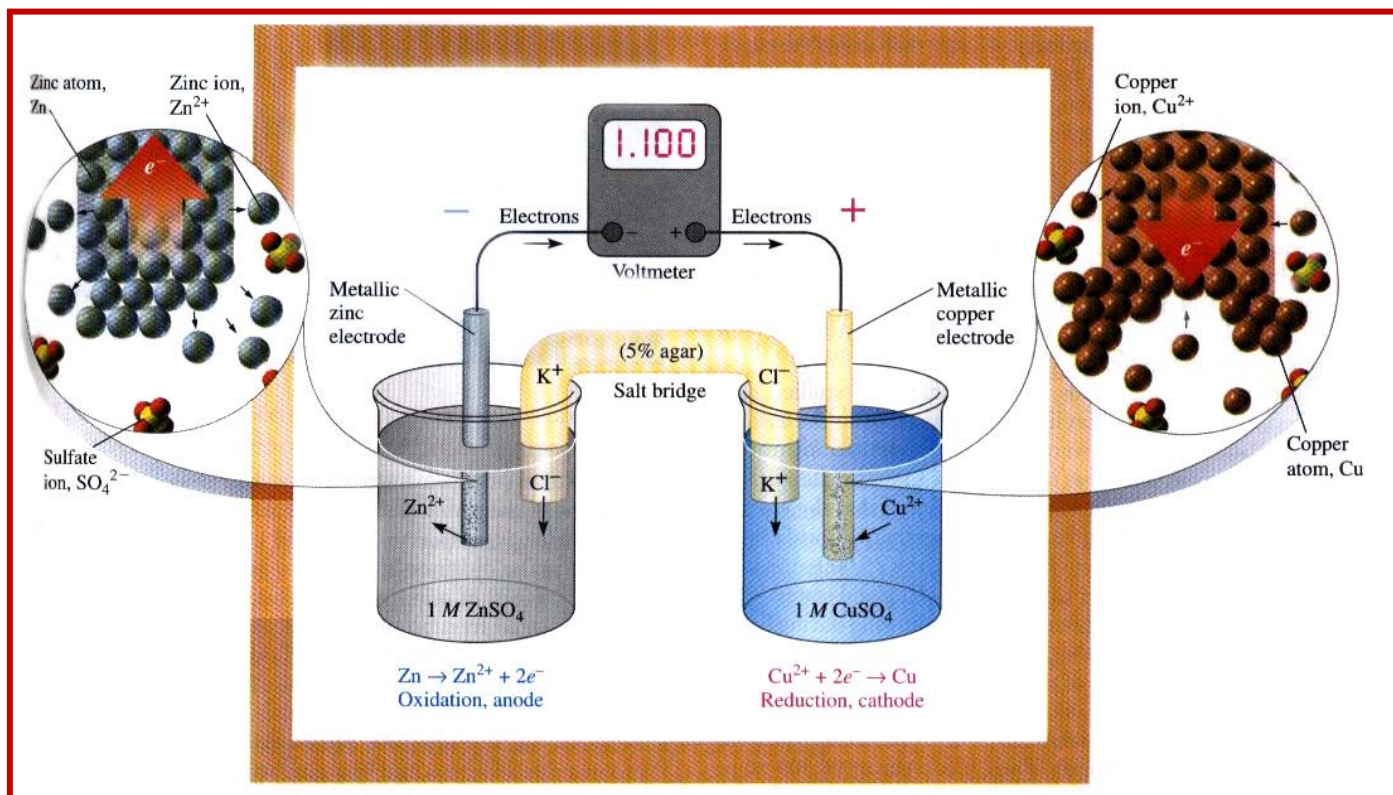


Fig. (2-25 A) : The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. The potential of this cell is 1.10 volts.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

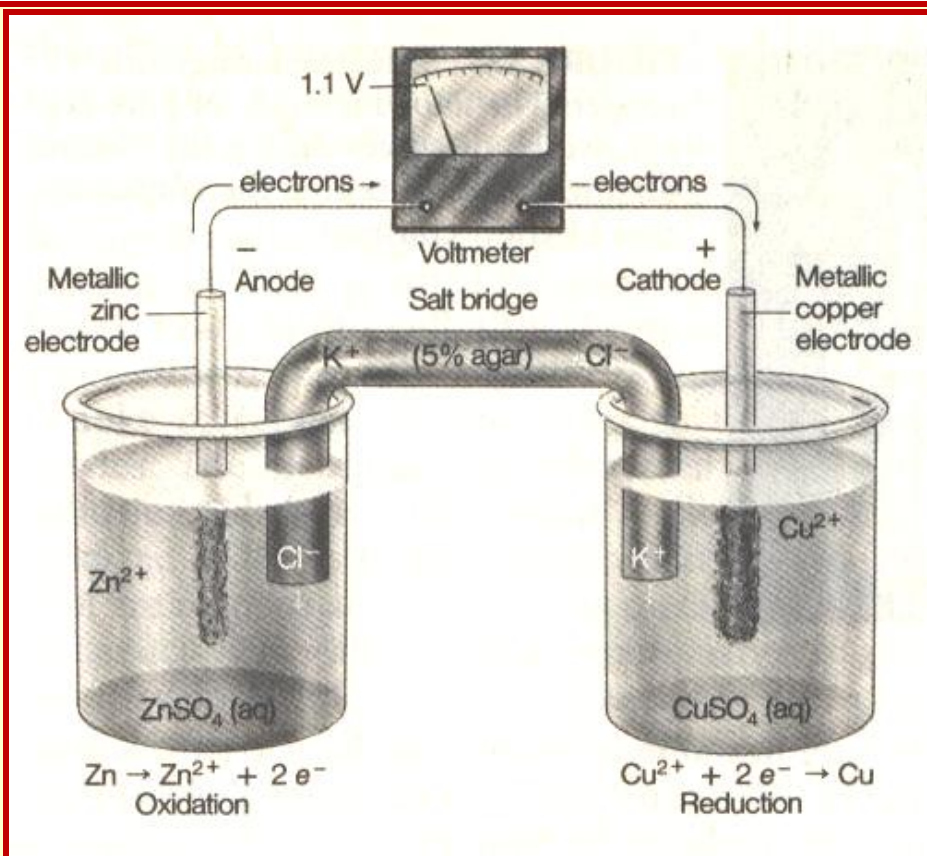
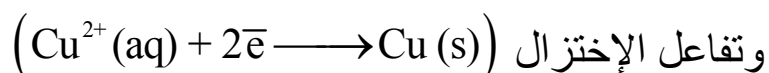
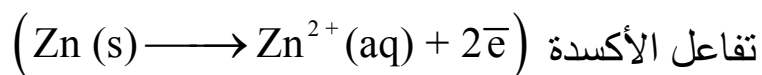


Fig. (2-25 B) : The zinc/copper voltaic cell utilizes the reaction : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$.
The potential of this cell is 1.10 volts.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

٣) وباستمرار التفاعلين :



تتولد كمية وافرة من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) عند المصعد (مما

يزيد من إيجابية المحلول)، بينما تستهلك كمية مكافئة من أيونات

النحاس عند المهبط (مما يزيد من سلبية المحلول).

وما يحدث من زيادة في إيجابية أو سلبية المحلول يخالف مبدأ أن

المحاليل دائماً متعادلة كهربائياً أي أن عدد أيوناتها الموجبة

يساوي عدد أيوناتها السالبة. ويقوم الغشاء المسامي أو القنطرة

بالمحافظة على التعادل الكهربائي للمحاليل.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) وضح كيف أن الغشاء المسامي أو القنطرة في خلية دانيال يحافظان على تعادل المحاليل الكهربائي؟

أ) في حالة الخلية الجلفانية المصممة بغشاء مسامي

- **تنتقل الكاتيونات** (cations) (الأيونات الفائضة من أيونات Zn^{2+}) من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط وبالتالي تعوض النقص في أيونات النحاس (Cu^{2+}) في تلك المنطقة.
- أو بدلاً من ذلك **تنتقل الأنيونات** (anions) (الكبريتات) (SO_4^{2-}) من منطقة المهبط إلى منطقة المصعد لتعادل الشحنات الفائضة (Zn^{2+}) في تلك المنطقة.

وعملياً فإن الأيونات (الكاتيونات والأنيونات) تنتقل في الاتجاهين.

ب) في حالة الخلية الجلفانية المصممة بقنطرة ملحية

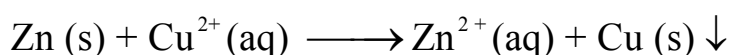
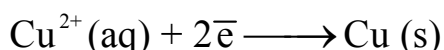
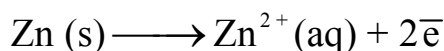
- تهاجر الأيونات في القنطرة الملحية إلى نصفي الوعاءين لتحافظ على التعادل الكهربائي، فإذا كان الملح الموجود بالقنطرة هو (KCl) فإن :
- **أيونات (Cl^-)** تغادر إلى منطقة المصعد (الأكثر إيجابية) لتعادل المحلول
 - **وأيونات (K^+)** تغادر إلى منطقة المهبط (الأكثر سالبة) لتعادل المحلول.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

التفاعل الكلي في خلية دانيال :

ويكون التفاعل الكلي في الخلية السابقة هو بجمع معادلتى تفاعل الأكسدة والإختزال جمعاً جبرياً كما يلي :



س) إلى متى يستمر مرور التيار الكهربائي في خلية دانيال؟

يستمر مرور التيار الكهربائي بين قطب الخارصين وقطب النحاس في خلية دانيال ويتوقف بحدوث أحد أمرين :

١	نوبان كل قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين
٢	أو ترسيب كل أيونات النحاس من محلول كبريتات النحاس

فإذا حدث أحد هذين الأمرين أو كليهما يتوقف حينئذ مرور التيار الكهربائي في الدائرة الخارجية.

تعريف المصعد والمهبط

مما سبق فإن الخلية الجلفانية تتألف من قطبين معدنيين مختلفين مغمورين في محاليل أملاحهما، ويمكن تعريف القطبين وفقاً لتفاعلهما كما يلي :

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

<p>وهو قطب الخلية الجلفانية الذي تحدث عنده عملية انطلاق الأيونات الموجبة من القطب الى المحلول، وبذلك يكون القطب سالب التكهرب لاكتساب إلكترونات سالبة، بينما يكون المحلول موجب التكهرب لاكتساب أيونات موجبة.</p>	<p>المصعد (الأنود) (anode)</p>
<p>وهو القطب الذي يتم عنده اختزال الأيونات الموجبة بالإلكترونات هذا القطب ليصبح القطب موجب التكهرب، بينما يكون المحلول سالب التكهرب لفقد أيونات موجبة.</p>	<p>المهبط (الكاثود) (cathode)</p>

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أسئلة على خلية دانيال للمراجعة

(س) هل يمكن استبدال قطب النحاس في خلية دانيال بقطب آخر؟

(ج) نعم يمكن للمهبط أن يكون أي معدن (بلاتين Pt أو غيره) بشرط أن لا يذوب في المحلول الذي يوضع فيه. وفي حالة وضع (Pt) في محلول أيونات نحاس والتوصيل بين المعدنين (Zn – Pt) فإن أيونات النحاس ستترسب على قطب (Pt) ببسر وسهولة كما لو كان قطب البلاتين هو قطب نحاس.

(س) هل يمكن استبدال محلول كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$) بمحلول آخر في منطقة المصعد (المنطقة المحيطة بقطب الخارصين)؟

(ج) نعم يمكن ذلك، لكن بتحقق شرطين :

(١) أن لا يتفاعل مع أيونات الخارصين

ومن أمثلة المحاليل التي لا تتفاعل :

▪ كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4)

▪ نترات الصوديوم ($NaNO_3$).

(٢) أن لا يذوب قطب الخارصين فيه،

ومن المحاليل التي يمكن لها أن تذيب قطب الخارصين :

▪ نترات الفضة ($AgNO_3$)

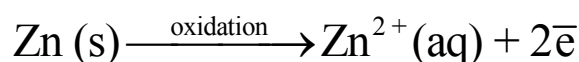
▪ كبريتات النحاس ($CuSO_4$) .

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

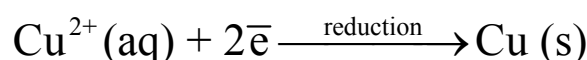
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

(س) علل : من الأهمية ألا تكون أيونات النحاس على صلة بقطب الخارصين (Zn)؟

(ج) بسبب أن حدوث مثل ذلك يجعل تفاعلي الأكسدة والإختزال :



و



يحدثان على سطح (Zn) وبالتالي فلن تتدفق الإلكترونات في الدائرة الخارجية ويفقد الشغل على هيئة حرارة.

(س) كيف تمنع أيونات النحاس في منطقة المهبط من الانتقال الى منطقة المصعد؟

- بوضع حاجز مسامي بين المحلولين.
- أو بوضع المحلولين في إناءين منفصلين وتوصيلهما بقنطرة ملحية.

(س) الى متى يستمر التفاعل في خلية دانيال؟

يتوقف التفاعل في خلية دانيال بعد فترة من الزمن :

- (أ) عندما تنتهي كمية قطب الخارصين (Zn) الذي يمنح الإلكترونات.
- (ب) أو عندما تنتهي كمية أيونات النحاس (Cu^{2+}) التي تستقبل الإلكترونات.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة

الكلمة الإنجليزية (cathode) وتعني مهبط هي كلمة مشتقة من كل من :

- (kata-) وهي مقطع يوناني يعني أسفل.
 - و(-hodos) وهي مقطع يوناني يعني طريق أو مسار
- ومن المقطعين (kata-hodos) اشتقت كلمة كاثود (cathode) وترجمتها الطريق نحو الأسفل (أي المهبط).

وكلمة مصعد (anode) فهي مشتقة من كل من :

- مقطع (ana-) ويعني فوق
 - و(-hodos) يعني كما مر معنا آنفاً طريق أو مسار.
- ومن المقطعين (ana-hodos) جاءت كلمة (anode) وترجمتها الطريق نحو الأعلى (أي المصعد).

فالمهبط (الكاثود) والمصعد (الأنود) هما مساران أو طريقان للإلكترونات أو الكهرباء أحدهما تسير فيه الإلكترونات صاعدة نحو الأعلى بعيداً عن المحلول والآخر هابطة فيه نحو الأسفل باتجاه المحلول.

وتطلق كلمة قطب على كل من المهبط والمصعد. وهي تعني بالإنجليزية

(electrode) وهي كلمة مشتقة من كل من :

- كلمة (electricity) وتعني كهرباء
- وكلمة (-hodos) وتعني طريق أو مسار

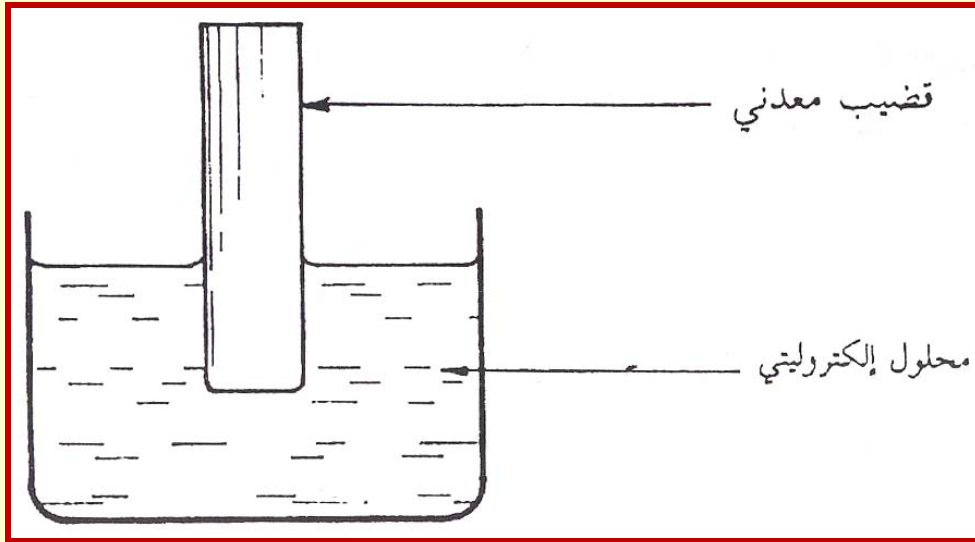
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

إذا فالقطب (الإلكترود) هو مسار أو طريق الإلكترونات أو الكهرباء.

ولذلك فمن المعقول جداً استعمال بعض الكيميائيين العرب مصطلح (مسرى كهربائي) للدلالة على ما تعنيه كلمة (electrode) وسيكون مفهوماً المقصود عندئذ ما تعنيه المصطلحات التالية : (مسرى سالب)، (مسرى موجب).

يتضح من كل ما سبق أن قطب الخلية الجلفانية يتكون من قضيب معدني مغمور في محلول مادة إلكتروليتيّة كما في الشكل (٢-٢٦). ويسمى هذا النظام أيضاً نصف الخلية (half cell) باعتبار أن الخلية الكهروكيميائية تتكون من قطبين.



شكل (٢-٢٦) : رسم تخطيطي لقطب خلية جلفانية

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

علامات (تعليم أو ترميز) الخلايا الكهروكيميائية

Cell Representation

للتبسيط فإننا نلجأ أحياناً إلى طريقة الترميز في تصميم الخلايا بدلاً من التصميم التخطيطي الذي يأخذ وقتاً وجهداً. وهناك مجموعة قواعد تتبع من أجل تبسيط هذه الطريقة.

قواعد ترميز الخلايا الكهروكيميائية

١	يوضع خط مائل يفصل بين طورين ()، ويدل على اتصالهما كالذي يوجد بين المعدن والمحلول ($Pt Fe^{2+}, Fe^{3+}$) أو على السطح بين محلولي سائلين غير ممزجين مثل محلول من كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$) يلامس محلولاً من كبريتات النحاس ($CuSO_4$)
٢	تستعمل الفاصلة (,) لتدل على وجود أيونات مختلفة أو جزيئات مختلفة موجودة في نفس الطور ($Pt Fe^{2+}, Fe^{3+}$)
٣	يرمز للجسر الملحي أو القنطرة الملحية (salt bridge) الفاصلة بين نصفي الخلية (أو أجزائها) بالرمز () ويوضع عادة في هذه القنطرة الملحية محلول خامل مثل (KCl).
٤	تستعمل الأقواس لوصف الحالة الفيزيائية (s, g, L) والتركيز أو الضغط (aq, 1 M).
٥	المنطقة على يسار القنطرة الملحية تمثل منطقة المصعد والتي تحدث فيها عملية الأكسدة.
٦	المنطقة التي على يمين القنطرة الملحية تمثل منطقة المهبط والتي يحدث عندها عملية الاختزال.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتالي فإنه يمكن الترميز لخلية دانيال التي سبق تصميمها

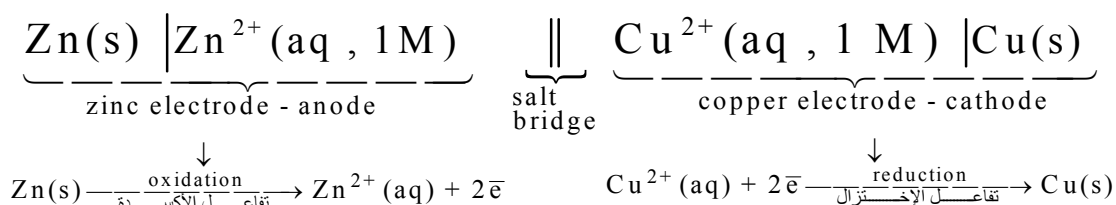
والمؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كما يلي :



أو تكتب بصورة مختصرة :



حيث أن :



ويلاحظ أن تراكيز المحاليل (ZnSO_4 , CuSO_4) في الخلية

السابقة عبر عنها بتركيز (1 M) وهو ما نسميه الوحدة.

وعندما يكون التركيز لمحلولي منطقة المصعد والمهبط (يساويان

الوحدة) فإن جهود الأقطاب يعبر عنها بالجهود القياسية وتؤخذ

قيمها مباشرة من السلسلة الكهروكيميائية، وهي سلسلة رتبت فيها

جهود العناصر على أساس تفاعلات الاختزال منسوبة الى جهد

اختزال قطب الهيدروجين الذي افترض اعتباطاً أنه يساوي صفر

عند جميع درجات الحرارة. ($E_H^0 = 0$)

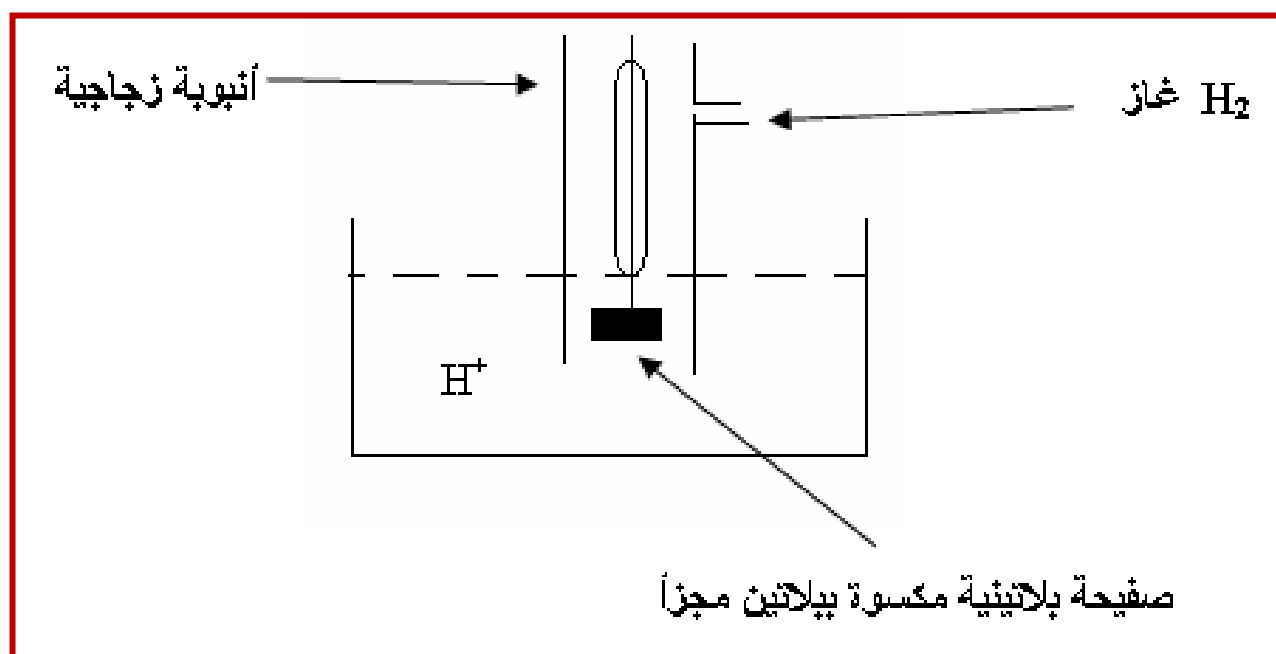
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تركيب قطب الهيدروجين

ويتألف قطب الهيدروجين (شكل (٢-٢٧) من :

(١)	قطب بلاتيني على صلة بأيونات الهيدروجين (من حمض HCl) تركيزها يساوي الوحدة.
(٢)	غاز هيدروجين عند ضغط جوي قدره واحد جو (1 atm) وهذا الغاز يمرر على صفيحة البلاتين فيمتز على سطحها وتتسبع به.



شكل (٢-٢٧) : قطب الهيدروجين القياسي

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (١-٢)

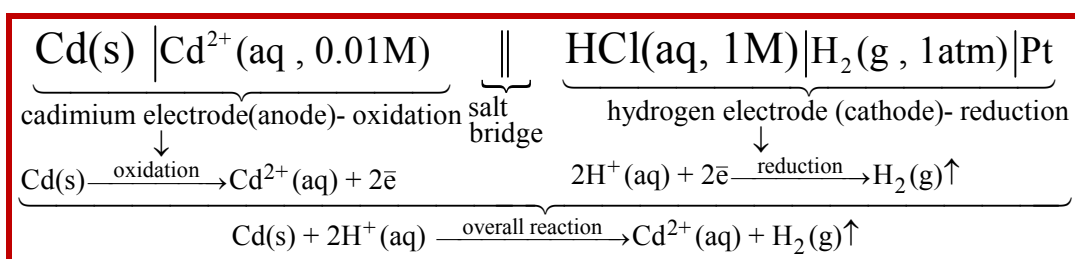
لديك الخلية التالية التي ترميزها كالتالي :



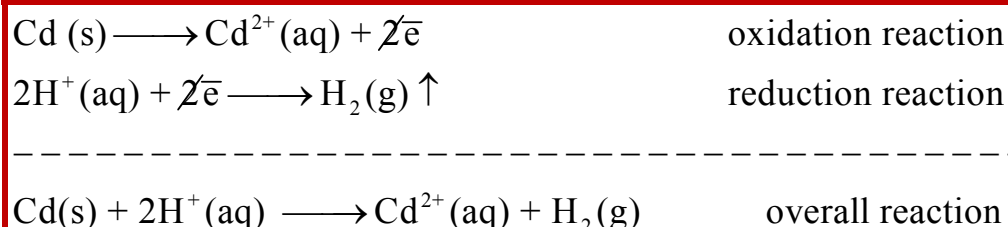
من الترميز أعلاه حدد المصعد والمهبط مع كتابة تفاعلاتهما والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

المصعد هو قطب الكاديوم (Cd) بينما المهبط هو قطب الهيدروجين.



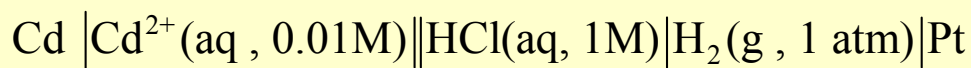
أو بصورة أكثر وضوحاً :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) لماذا تكررت العلامة (|) جهة قطب الهيدروجين في الترميز :



ج) لوجود ثلاثة أطوار هي محلول (HCl (aq)) ، غاز الهيدروجين (H₂(g))

وقطب البلاتين الصلب (Pt(s))

س) هل يشارك قطب البلاتين في التفاعل؟

ج) لا يشارك قطب البلاتين في التفاعل ، لذلك بعض المراجع تضع علامة " , "

بينه وبين الغاز كما يلي : H₂(g, atm), Pt

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة

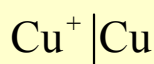
تمثيل القطب

(Electrode Representation)

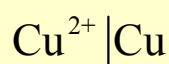
يقصد بتمثيل القطب طريقة كتابته، أي كيف نعبر عن مكوناته على الورق بشكل مختصر.

تعتمد طريقة التعبير عن مكونات قطب ما على أساس أن أحد مكونات القطب (ذرات النحاس مثلاً) يكون موجوداً بهيئة مختزلة (reduced form)، والآخر (أيونات النحاس الموجبة مثلاً) يكون موجودة بهيئة مؤكسدة (oxidized form)، ولذلك تكتب الهيئتان معاً بجانب بعضهما البعض بحيث تكون الهيئة المختزلة هي التي على اليمين والمؤكسدة على اليسار ويوضع بين الهيئتين خط رأسي يفصل بين القضيب والمحلول الإلكتروليتي المغمور فيه القضيب.

- فقطب النحاس المكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الأحادية يمثل كما يلي :



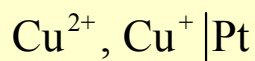
- والمكون من قضيب نحاس مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الثنائي يمثل كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

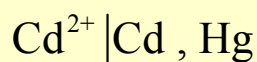
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

- والمكون من **قضيب بلاتين** مغموراً في محلول يحتوي على أيونات النحاس الأحادي والثنائي يمثل كما يلي :



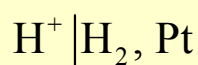
حيث نلاحظ أنه تم **الفصل بين الأيونين بفاصلة** وليس بخط رأسي لأن كليهما موجوداً في المحلول.

- وقد لا يكون القضيب المغمور في المحلول فلزاً صرفاً بل **مملغماً، أي مخلوطاً معه زئبق** مثل قطب الكاديوم المملغم المغمور في محلول يحتوي على أيونات الكاديوم ويمكن تمثيله كما يلي :



وهنا نلاحظ أيضاً أنه **فصلت بين الكاديوم والزئبق فاصلة** وليس خطأ رأسياً لأنهما يمثلان القضيب.

- وهناك أقطاب تكون المادة التي تذوب في المحلول من على القطب غازاً والأيونات التي تتجه نحو القطب تتحول إلى غاز، وفي مثل هذه الأقطاب فإن القضيب يكون معدناً خاملاً مثل البلاتين ويمرر على سطحه الغاز مثل غاز الهيدروجين ويكون مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين، ويكون تمثيله عندئذ كما يلي :



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

حيث نلاحظ عدم الفصل بين البلاتين وغاز الهيدروجين بخط رأسي بل بفاصلة لأنهما معاً يمثلان القضيب المغمور في المحلول. وفي الواقع فإنه من غير المتوقع تقديم مختلف حالات تمثيل الأقطاب، غير أن ما سبق يمثل أغلب الحالات وأكثرها شيوعاً. كما تسمى طريقة كتابة القطب على الورق باسم آخر غير تمثيل القطب، وهو مخطط القطب (electrode diagram).

تمثيل الخلية

(Cell Representation)

يقصد بتمثيل الخلية ما يقصد بتمثيل القطب، أي كيفية التعبير عن مكونات الخلية على الورق بشكل مختصر.

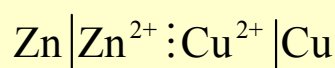
ويعتمد ذلك على طريقة توصيل قطبي الخلية. ويتم ذلك بتمثيل القطبين حسب الطريقة التي ذكرت في تمثيل القطب، حيث سيكون أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار. والأمثلة التالية توضح ذلك :
(١) قطب النحاس / أيونات النحاس الثنائي الموصول عبر جدار مسامي بقطب الخارصين/ أيونات الخارصين الثنائي :

نختار أحد القطبين (وليكن النحاس) ليكون الأيمن وعندئذ سيكتب بالصورة $(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليمين. والآخر (وهو الخارصين) سيكون الأيسر وعندئذ سيكتب

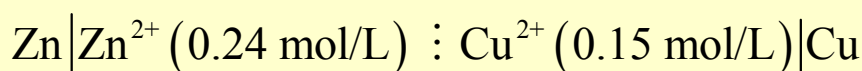
الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بالصورة $(Zn|Zn^{2+})$ ، أي بحيث تكون الهيئة المختزلة إلى اليسار. ثم يوضح بينهما خط رأسي متقطع (:) للدلالة على أن المحلولين متصلان ببعض عبر غشاء مسامي، وستكون الخلية على النحو التالي :

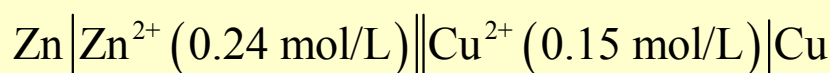


إلا أنه جرت العادة أن يضاف إلى التمثيل ما يدل على التراكيز بالنسبة للمحلولين، فلو كان تركيز المحلول الأيمن (0.15 mol/L) والأيسر (0.24 mol/L) مثلاً، فإن تمثيل الخلية هو :



٢) نفس القطبين السابقين فيما عدا أنهما موصولان ببعض عبر جسر أو قنطرة ملحية :

في هذه الحالة لن يختلف الأمر عما ورد سابقاً إلا في طريقة تمثيل الجسر. ويمثل الجسر بخطين رأسيين متوازيين (||) **ولذلك فإن تمثيل الخلية سيكون :**

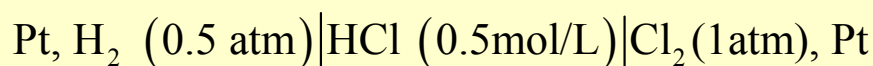


الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

٣) حينما يكون القطبان مغمورين في نفس المحلول مثل الخلية المكونة من قطب الهيدروجين $(H^+ | H_2, Pt)$ وقطب الكلور $(Cl^- | Cl_2, Pt)$:

نختار أحدهما إلى اليمين والآخر إلى اليسار ونحدد تركيز المحلول وضغطي الغازين ويكون تمثيل الخلية كما يلي :



حيث نلاحظ في الوسط وجود محلول واحد هو محلول (HCl) المغمور به قطب الهيدروجين العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول، وكذلك قطب الكلور العكسي بالنسبة لأيونات الكلوريد الموجودة في نفس المحلول أيضاً. تسمى طريقة كتابة الخلية على الورق باسم آخر غير تمثيل الخلية، وهو مخطط الخلية (cell diagram).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

قياس القوة الدافعة الكهربائية**Measurements of Electromotive Force for A Galvanic Cell**

- مرور التيار الكهربائي يعني مرور إلكترونات سالبة التكهرب في الدائرة الخارجية من الأنود إلى الكاثود تتبعه هجرة الأيونات داخل المحلول (الكاتيونات موجبة التكهرب تتجه الى المهبط، والأيونات سالبة التكهرب تتجه الى المصعد).
- وإذا وصل جلفانومتر (مقياس للجهد) بقطبي الخلية الكهربائية من الخارج وقفلت الدائرة بينهما فإننا نلاحظ أن الجلفانومتر سوف تنحرف إبرته (حالياً تستخدم جلفانومترات رقمية) وهذا يدل على مرور تيار كهربائي (I) من أحد الأقطاب الى القطب الآخر.
- و مرور هذا التيار الكهربائي في الدائرة يدل على وجود فرق جهد كهربائي بين القطبين وذلك لأنه بدون هذا الجهد لن يمر تيار كهربائي في الدائرة.
- وفرق الجهد المسؤول عن مرور التيار في الخلية من قطب ذي جهد مرتفع إلى قطب ذي جهد منخفض يسمى **بالقوة الدافعة الكهربائية للخلية (electromotive force e.m.f)** ويقاس بوحدة الفولت.
- ويمكن تطبيق قيمة التيار الكهربائي المار بتطبيق قانون أوم التالي :

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$I = \frac{E}{R}$$

حيث أن :

E : القوة الدافعة الكهربائية مقدرة بالفولت.

R : المقاومة مقدرة بالأوم.

وفي حالة الخلية الجلفانية فإن :

$$R = R_e + R_i$$

حيث أن :

R_e : (R_{external}) مقاومة الدائرة الخارجية (الأسلاك + الجلفانوميتر).

R_i : (R_{internal}) أي المقاومة الداخلية للخلية.

وبذلك تكون قيمة (I) تساوي :

$$I = \frac{E}{(R_e + R_i)}$$

وباستمرار مرور التيار الكهربائي واستمرار تغير المقاومة الداخلية نتيجة لتغير أوزان الأقطاب، وتغير تركيز المحاليل داخل الخلية، فإن القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) تتناقص باستمرار حتى تصل في النهاية الى الصفر، فيقف مرور التيار الكهربائي.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

طرق تعيين جهد الخلية

(١) الطريقة الفولتامترية (Voltametric Method)

الطريقة الشائعة لقياس فرق الجهد (طريقة الفولتامتر) هي إدماج فولتامتر في الدائرة ثم يقاس الجهد مباشرة. وطريقة الفولتامتر عند تطبيقها على الخلايا الكهربائية فإنها تلاقى بعض الصعوبات.

صعوبات الطريقة الفولتامترية

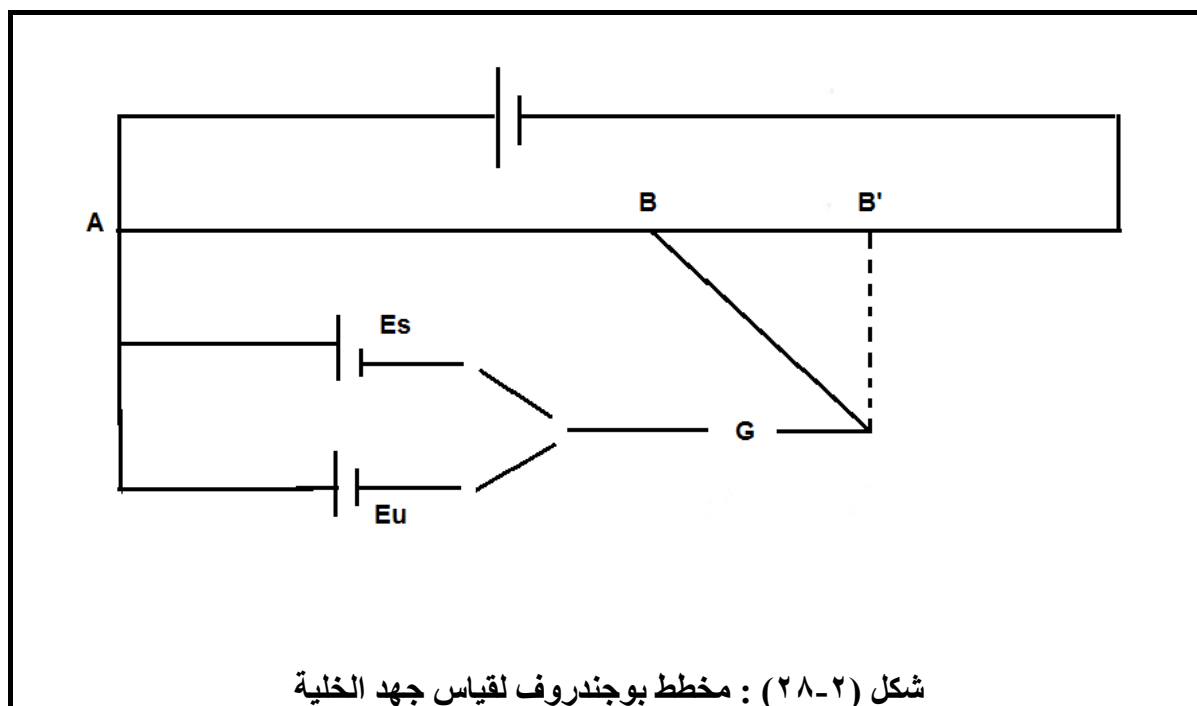
(١)	سحب جزء من تيار الخلية وهذا يسبب تفاعلات كيميائية عند الأقطاب وبذلك يحدث <u>تغير في تركيز الإلكتروليت</u> عند الأقطاب وعلى ذلك <u>فإن الجهد المقيس يكون أقل من الجهد الحقيقي للخلية</u> .
(٢)	نتيجة لمرور تيار في الخلية فإن جزءاً من القوة الدافعة الكهربائية <u>سوف يستغل في التغلب على المقاومة الداخلية للخلية</u> وبذلك يكون الجهد المقيس أقل من القوة الدافعة الكهربائية للخلية.
ويتضح من تلك المناقشة أن <u>طريقة الفولتامتر لا تصلح لقياس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بدقة</u> .	

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

(٢) الطريقة الجهدية (Potentiometric Method)

تقاس القوة الدافعة الكهربائية عموماً بواسطة الطريقة الجهدية. وتعتمد هذه الطريقة أساساً على قاعدة بوجندريف للتعويض (Poggendorff compensation principle) ، وفي هذه الطريقة يتم توصيل الخلية القياسية (مثل خلية وستون القياسية) والخلية المطلوب تعيين (e.m.f) (الخلية المجهولة) لها على التوازي مع الخلية المستخدمة في الدائرة (potentiometer cell) (شكل (٢-٢٨)).



الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

خطوات الطريقة الجهدية

<p>١) يتم توصيل الخلية القياسية أولاً في الدائرة ويتم معادلة قيمتها أولاً على القنطرة المستخدمة وذلك بتحريك سلك الجلفانوميتر (G) على القنطرة بحيث يصبح التيار صفراً، ولنفرض أن جهد الخلية القياسية (E_s) يعادل الطول (AB).</p>	
<p>٢) باستخدام مفتاح عاكس يتم توصيل الخلية المجهولة بدلاً من الخلية القياسية ويتم معادلة جهدها (E_u) بنفس الطريقة السابقة ولنفرض أنه يعادل الطول (AB') على القنطرة.</p>	
<p>٣) لتعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_u) يحرك السلك (S) على طول السلك (ab) وذلك حتى لا يمر تيار في الجلفانوميتر. وعند الاتزان يكون :</p> $E_s \propto AB$ $E_u \propto AB'$ $\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$ <p>E_s : (E_{standard}) القياسية (معلوم).</p> <p>E_u : (E_{unknown}) المجهولة.</p> <p>ومن العلاقة $\left(\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}\right)$ يمكن حساب (E_u) للخلية المطلوب تعيين قيمة القوة الدافعة الكهربائية لها كما يلي :</p> $\frac{E_s}{E_u} = \frac{AB}{AB'}$ $\Rightarrow E_u = \left(\frac{AB'}{AB}\right) E_s$	
<p>ومن هذه الطريقة يتضح أننا تغلبنا على الصعوبات السابقة التي ذكرت في الطريقة الفولتامترية.</p>	

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

قياس القوة الدافعة الكهربائية (ق د ك)

(Measurement of E. M. F)

- سيؤدي توصيل قطبي أي خلية جلفانية بجلفانومتر (galvanometer) إلى حرف (تحريك) مؤشر الجلفانومتر دلالة على سريان التيار الكهربائي.
- ولو أردنا قياس الفرق في الجهد الكهربائي الذي أدى إلى ذلك وهو نفسه (ق. د. ك) فإنه من المتوقع أن يفي بذلك مقياس الفولتية (voltmeter). إلا أن ذلك العمل لن يؤدي إلى إعطاء قراءة صحيحة أو دقيقة للجهد المراد قياسه ولذلك فإنه لا يلجأ إلى هذه الطريقة.

س) ما سبب الاعتراض على الطريقة الفولتية؟

(١) مقياس الفولتية نفسه سيقوم أثناء عملية القياس بسحب جزء من التيار الكهربائي المار معطياً إثر ذلك قراءة للجهد لا يمكن أن تتفق مع الجهد الحقيقي المراد قياسه.

(٢) إضافة إلى أن هذه العملية لا تأخذ بعين الاعتبار الجهد الذي يؤخذ من (ق.د.ك) للتغلب على مقاومة الخلية – المراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية – لمرور التيار الكهربائي خلالها.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ولهذا السبب فإن قياسات (ق. د. ك) لا يمكن أن تتم بواسطة المقاييس الفولتية (voltmeters) ما لم تكن ذات معاوقة عالية (high impedance) تحد من مرور التيار الكهربائي داخلها.

س) بم يستعاض عن مقياس الفولتية؟

عوضاً عن مقياس الفولتية (بسبب عيوب طريقته) يستعمل مقياس الجهد (potentiometer) الذي لا يحتاج للاتزان (balance) إلا قدرأ ضئيلاً جداً من التيار الكهربائي.

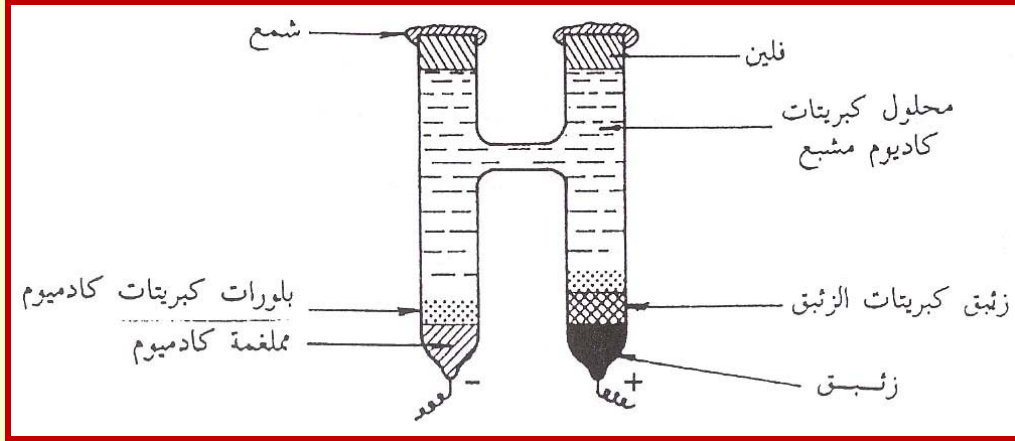
طريقة مقياس الجهد لحساب جهد خلية مجهولة

يصمم مقياس الجهد (البوتنشيو متر) المستعمل لقياس (ق. د. ك) لخلية جلفانية اعتماداً على مبدأ التعويض لبوجندروف (poggendorff compensation principle). ولذلك تستعمل خلية قياسية أو مرجعية (بمعنى أن قوتها الدافعة الكهربائية معلومة) لمعاكسة القوة الكهربائية الدافعة المجهولة للخلية التي يراد قياس (ق. د. ك) لها. وقبل شرح طريقة القياس فإنه من المفيد إعطاء فكرة عن الخلية القياسية التي تستعمل عادة لهذا الغرض وهي المعروفة بخلية وستون (Weston cell).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) صف مع الرسم خلية وستون القياسية.

رسم خلية
وستون
القياسية

شكل (٢-٢٩) : مخطط لخلية وستون

وهي عبارة عن إناء زجاجي بشكل الحرف (H)، ويمثل ذراعه قطبي الخلية الأيمن والأيسر.

- **القطب الأيمن الموجب الموجب** يتكون من زئبق مغطى بعجينة من مخلوط الزئبق مع كبريتات الزئبق الأحادي وتنتشر فوقه بلورات من كبريتات الكاديوم ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$).
- **أما القطب الأيسر السالب** فيتكون من ملغمة الكاديوم بنسبة وزنية من الكاديوم تتراوح بين (12%) إلى (14%) منثوراً فوقها - كما في القطب الأيمن - طبقة من بلورات كبريتات الكاديوم.
- **أما المحلول الإلكتروليتي** الذي يملأ الذراعين معاً فهو محلول مائي مشبع بملح كبريتات الكاديوم.
- **وتقفل النهايتان من الأعلى بفلين** ثم يحكم القفل بالتشميع. أما نهايتا الذراعين الزجاجيين السفليين فإنه مغروس بهما سلكان من معدن البلاتين لغرض التوصيل.

وصف خلية
وستون
القياسية

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال في خلية وستون القياسية

المشبعة وغير المشبعة؟

$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	تفاعل الأكسدة	تفاعلات خلية وستون القياسية المشبعة
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	تفاعل الاختزال	
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	التفاعل الكلي	
وبما أن المحلول <u>مشبع بكبريتات الكادميوم</u> فإن أيونات الكادميوم الثنائي والكبريتات الناتجة في تفاعل الخلية تكتسب جزيئات ماء من المحلول وتبلور ليكون تفاعل الخلية لهذا السبب كما يلي :		
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	تفاعل الأكسدة	تفاعلات خلية وستون القياسية غير المشبعة
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	تفاعل الاختزال	
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	التفاعل الكلي	
وفي هذه الحالة لن تتبلور كبريتات الكادميوم كما حدث في خلية وستون القياسية المشبعة.		

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) بم تميز خلية وستون القياسية المشبعة؟

١	بأنها عكسية
٢	جهدا يستعاد عند نفس القيمة دائماً (reproducible)
٣	لا يتغير جهدا بمرور الزمن
٤	إضافة إلى أن جهدا معروف بدقة.
وتمثل هذه المميزات صفات الخلية القياسية.	

العلاقة الرياضية لحساب جهد خلية وستون عند درجة حرارة معينة

أمكن استنباط علاقة رياضية يمكن بها تحديد جهد خلية وستون عند درجة الحرارة القياسية :

$$E = 1.01830 - 4.06 \times 10^{-5} (t - 20) - 9.5 \times 10^{-7} (t - 20)^2$$

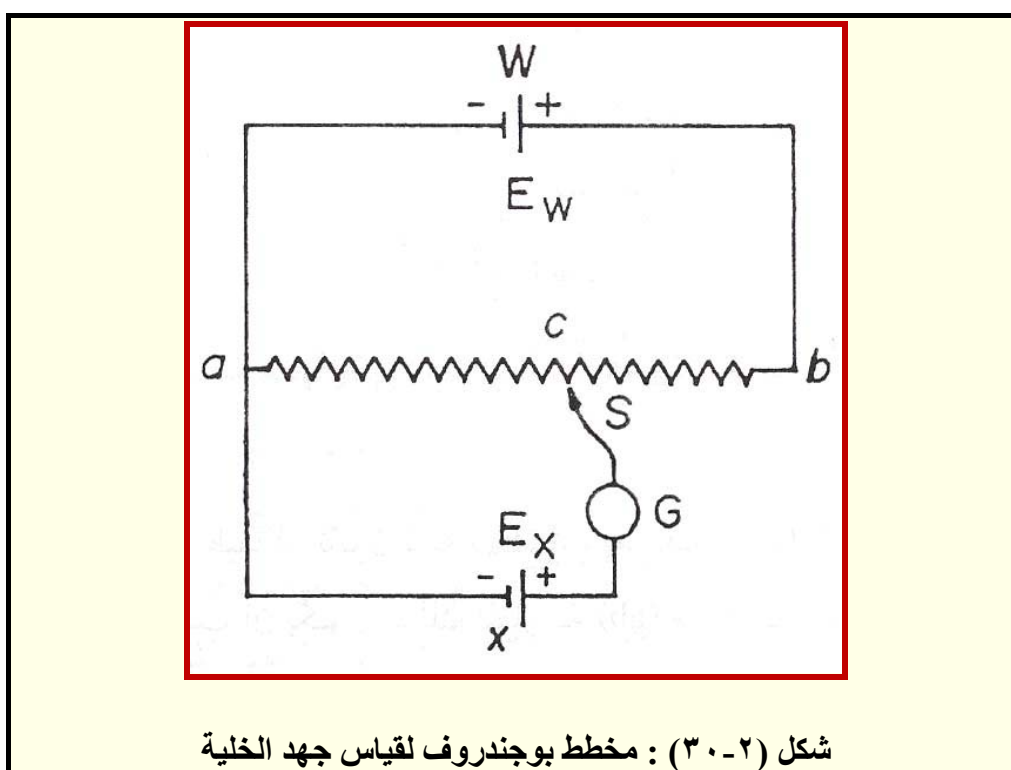
ولذلك فالجهد عند (25 °C) يساوي (1.01807 V).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

طريقة قياس جهد الخلية المجهولة باستخدام خلية وستون

- توضع خلية وستون القياسية في دائرة كهربائية مع الخلية المجهولة – التي يراد قياس قوتها الدافعة الكهربائية – كما في الشكل (٢-٣٠) حيث يعاكس اتجاه مرور تيار أحدهما اتجاه مرور تيار الأخرى.



- وكما في الشكل السابق (٢-٣٠) فإن تيار خلية وستون (W) سيمر في الدائرة الكهربائية الخاصة به ومن ضمنها المسار (ab) الذي يمثل مقاومة متجانسة المقدار في كل نقاط (ab).

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وهذا يعني أن (ق. د. ك) لخلية وستون أي (E_w) يتناسب مع طول (ab).

• أما الخلية المجهولة (X) فإن تيارها لن يمر في كل (ab) بل في جزء منه هو من النقطة (a) إلى النقطة (c)، وهي نقطة تماس الموصل المتحرك (S) مع المقاومة (ab). وهذا يعني أن (ق. د. ك) للخلية المجهولة أي (E_x) يتناسب مع طول (ac).

• وهكذا فإنه لإيجاد قيمة (E_x) يحرك الموصل (S) على طول (ab) حتى النقطة التي لا يعطى عندها مؤشر الجلفانومتر أي قراءة مما يشير إلى أنها نقطة الاتزان (balance) ولذلك فإنه لما كانت :

$$E_w \propto ab$$

$$E_x \propto ac$$

فإن :

$$\frac{E_w}{E_x} = \frac{ab}{ac}$$

$$E_x = E_w \left(\frac{ac}{ab} \right)$$

وحيث أن (E_w) معلومة وطول كل من (ab) و (ac) يمكن قياسه فإن قيمة (E_x) يمكن إيجادها من المعادلة السابقة.

الفصل الثاني : الخلايا الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

من الضروري طبعاً :

- أن تكون قيمة (E_w) أكبر من قيمة (E_x).
- كما أن الحصول على أدق قياس ممكن يتطلب أن يكون سلك المقاومة (ab) متجانساً، وأن يكون الجلفانومتر المستعمل حساساً حتى يمكن تحديد النقطة (c) بسرعة دون الحاجة إلى سريان أو استهلاك كثير من التيار الكهربائي.

الفصل الثالث

حساب جهد الخلية الجلفانية

” القوة الدافعة الكهربائية ”

03rd Chapter

(Determination of EMF
Electromotive Force)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث

حساب جهد الخلية الجلفانية " القوة الدافعة الكهربائية"
(Electromotive Force) EMF

مقدمة

لحساب جهد الخلية، القوة الدافعة للإلكترونات، فإنه يستخدم قيم جهود الاختزال القياسية للعناصر والمرتبة في جداول السلسلة الكهروكيميائية، وهي بوحدة الفولت، ويطبق عليها العلاقة التالية :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

حيث أن :

 E°_{cell} : جهد الخلية القياسي $E^{\circ}_{\text{cathode}}$: جهد الاختزال القياسي لقطب المهبط E°_{anode} : جهد الاختزال القياسي لقطب المصعد.

• **وقيمة جهد الاختزال لقطب ما هي نفس قيمة جهد الأكسدة لذلك**

القطب **ولكن بعكس الإشارة**. وهذا هو السبب في وضع إشارة

سالبة قبل جهد الاختزال لقطب المصعد (E°_{anode}) في المعادلة

($E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$)، وذلك لأن القيمة المأخوذة له هي

جهد اختزال والإشارة السالبة قبلها تعطي قيمة جهد الأكسدة،

وبمعنى آخر أن جهد الخلية يمكن أن يحسب بإحدى طريقتين :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

(١) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط + جهد الأكسدة لقطب المصعد.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} + E^{\circ}_{\text{anode}}$$

(٢) جهد الخلية = جهد الإختزال لقطب المهبط - جهد الإختزال لقطب المصعد.

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

وسنتبع الطريقة الثانية في جميع حساباتنا خشية اللبس أي
العلاقة :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

فستعطى جميع جهود الأقطاب على هيئة جهود اختزال.

وفي حالة الترميز فإن :

(١) **قطب المهبط (الكاثود cathode)** يكون إلى جهة **اليمين** لذلكيمكن أن يستبدل الرمز $(E^{\circ}_{\text{cathode}})$ بالرمز (E°_{R}) حيث (R)

تعني يمين (right).

(٢) **قطب المصعد (الأنود anode)** يكون إلى جهة **اليسار** لذلكيمكن أن يستبدل الرمز $(E^{\circ}_{\text{anode}})$ بالرمز (E°_{L}) حيث (L)

تعني يسار (left).

وبالتالي فإن جهد الخلية يحسب بأحد الصيغتين :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أو

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ}$$

ورتبت العناصر في جدول السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٣-٣) على أساس تفاعلات الإختزال، وبالتالي فإن القيم تؤخذ مباشرة من الجدول بدون تغيير إشارة الجهد (عندما يكون التفاعل تفاعل أكسدة) بسبب ما ذكر أعلاه.

س) كيف يحدد المصعد والمهبط وفقاً لقيم جهود الإختزال؟

ويكون القطب الذي له جهد إختزال أكبر هو المهبط والقطب الذي له جهد إختزال أصغر هو المصعد وفقاً للعلاقة التالية :

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} > E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ملحوظة :

- قيمة القوة الدافعة الكهربائية (جهد الخلية الجلفانية) دائماً موجبة ($E^{\circ} = +$) في حالة التفاعلات التلقائية (القابلة للحدوث في ظروف التجربة).
- حالة التفاعلات الغير قابلة للحدوث (الغير تلقائية) فإن قيمة جهد الخلية تكون بالسالب ($E^{\circ} = -$).
- جهد القطب يمكن أن يكون سالباً أو موجباً.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

جهد الاختزال أم جهد الأكسدة

Reduction Potential or Oxidation Potential

يعرف الجهد الكهربائي بأنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

فماذا يعنى القول بأن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب

الهيدروجين القياسي بمقدار كذا؟

والجواب ذلك يعنى :

" أن القطب الذي يفوق جهده جهد قطب الهيدروجين هو القطب

الأقدر على اكتساب شحنة موجبة والعكس صحيح".

والمقصود بالعكس :

" أن القطب الذي يقل جهده عن جهد قطب الهيدروجين هو

القطب الأقدر على اكتساب شحنة سالبة".

ولكن ماذا لو أن تعريفنا للجهد الكهربائي هو عكس التعريف

السابق أي أن الجهد الكهربائي هو " القدرة على اكتساب شحنة

سالبة، عندئذ ستتعاكس الأمور تبعاً لذلك.

وهذا يقودنا إلى ضرورة اختيار أحد التعريفين ومن ثم الانطلاق

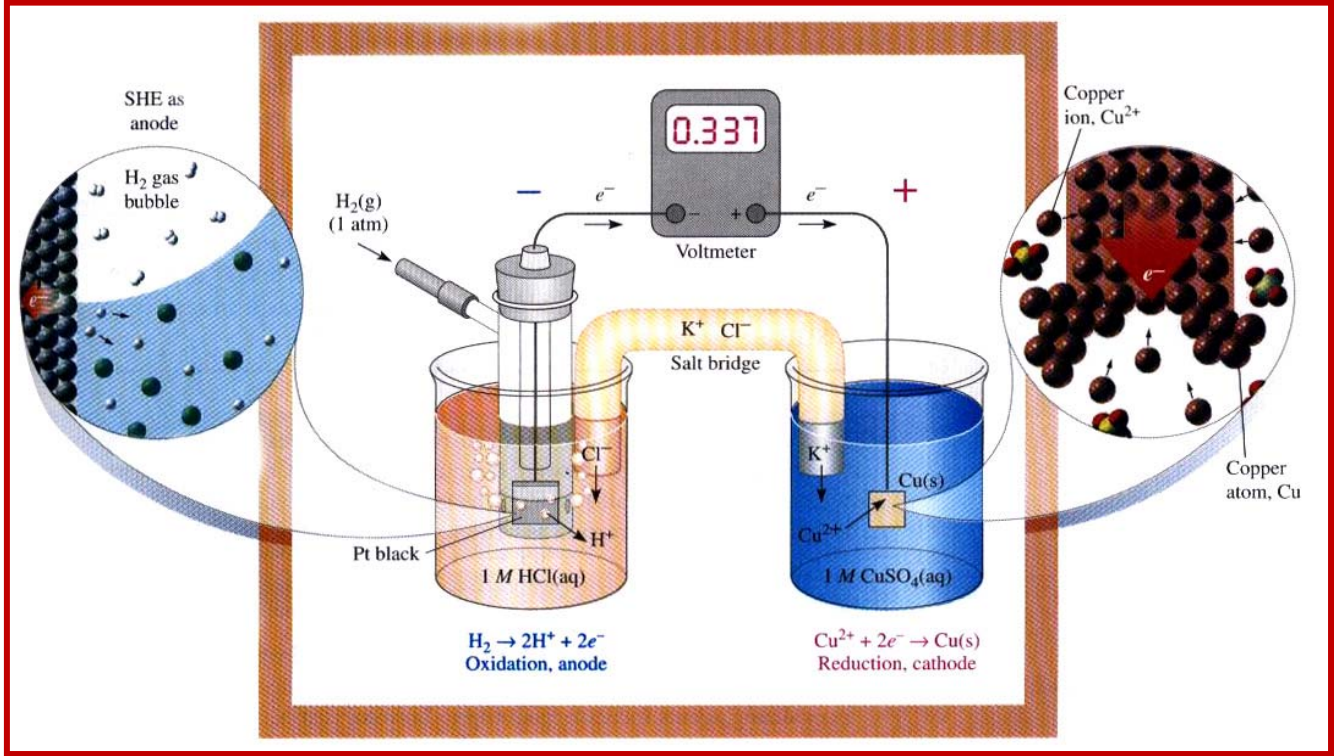
في الحديث عن جهود الأقطاب اعتماداً على الاختيار. **فأي**

التعريفين نختار؟ وللإجابة على هذا السؤال نأخذ مثلاً وليكن قطب

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

النحاس المغمور في محلول لأيونات النحاس الثنائي عند الظروف القياسية الموصل بقطب الهيدروجين القياسي.



إن هذا النظام عبارة عن خلية كهروكيميائية وقد وجد أن قوتها

الدافعة تساوي (0.337 V). فماذا يعني ذلك؟

<p>(١) يمثل هذا الجهد الكهربائي مقدار الفرق بين جهدي القطبين المذكورين. أي أن جهد أحد القطبين يفوق الجهد الآخر بمقدار (0.337 V). <u>ولكن أي القطبين جهده هو الأعلى؟</u></p>	
<p>(٢) اتفق أو اصطلح أو افترض أن <u>جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي</u> صفراً. وهذا يعني أن جهد النحاس سيكون إما (+ 0.337 V) إذا كان جهده يفوق جهد قطب الهيدروجين أو (- 0.337 V) إن كان الأمر هو العكس ذلك. <u>فأي القيمتين تمثل جهد قطب النحاس القياسي؟</u></p>	

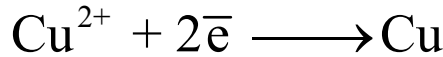
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

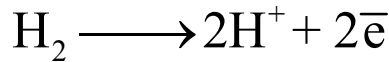
لن يكون بالإمكان الإجابة عن السؤال الأخير ما لم نحدد بالضبط نوع جهد قطب النحاس ذلك الذي نسأل عنه. **فهل لجهد قطب النحاس أنواع؟**

الإجابة هي نعم لأن قطب النحاس سيكون إما **أكثر قدرة** أو أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال (أو الأكسدة).

- **فإن كانت الأولى** – أي انه أكثر قدرة أن تحدث عنده عملية الاختزال – فإن ما سيحدث للنحاس هو عملية الاختزال التالية :

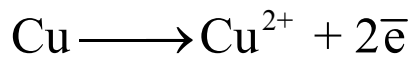


وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الأكسدة التالية :



وفي هذه الحالة يسمى **قطب النحاس قطب الاختزال** (reduction electrode) و**قطب الهيدروجين قطب الأكسدة** (oxidation electrode).

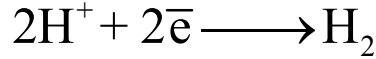
- **أما إن كانت الثانية**، أي أن قطب النحاس أقل قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال فإن ما سيحدث لقطب النحاس هو عملية الأكسدة التالية :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وما سيحدث لقطب الهيدروجين هو عملية الاختزال التالية :



ويكون النحاس هو قطب الأكسدة والهيدروجين هو قطب الاختزال.

فإذا كان من المعلوم أن قطب النحاس أكثر قدرة من قطب الهيدروجين على أن تحدث عنده عملية الاختزال فإن هذا يعني تبعاً لذلك – وبنفس المقدار – أنه أقل قدرة أن تحدث عنده عملية الأكسدة.

وهذا يعني أن جهد قطب النحاس يفوق جهد قطب الهيدروجين بمقدار (0.337 V) بالنسبة لعملية الاختزال، ويقل عنه بمقدار (0.337 V) بالنسبة لعملية الأكسدة.

• النتيجة إذاً هي :

(١)	أن جهد قطب النحاس حينما يكون (+ 0.337 V) فهو جهد اختزال لقطب النحاس
(٢)	بينما حينما يكون (- 0.337 V) فهو جهد الأكسدة لقطب النحاس.

لذلك فإن السؤال التالي :

" هل جهد قطب النحاس يساوي (+ 0.337 V) أم (- 0.337 V)؟
سؤال غير دقيق أو غير صحيح.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- لأنه إن كان السؤال عن جهد الاختزال لقطب النحاس فإن الجواب هو (+ 0.337 V)،
- وإن كان السؤال عن جهد الأكسدة لقطب النحاس فإن الجواب هو (- 0.337 V).

• لذلك فإنه لا بد من تحديد نوع الجهد المتحدث حوله أو

المسؤول عنه أهو جهد اختزال أم جهد أكسدة.

وإذا عدنا الى السؤال الأول الذي طرح " ماذا يعني القول إن جهد قطب ما يفوق أو يقل عن جهد قطب الهيدروجين القياسي بمقدار كذا؟" لوجدنا أنه لا معنى لمضمون السؤال بسبب عدم تحديد السؤال لنوع الجهد (جهد اختزال أم جهد أكسدة).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

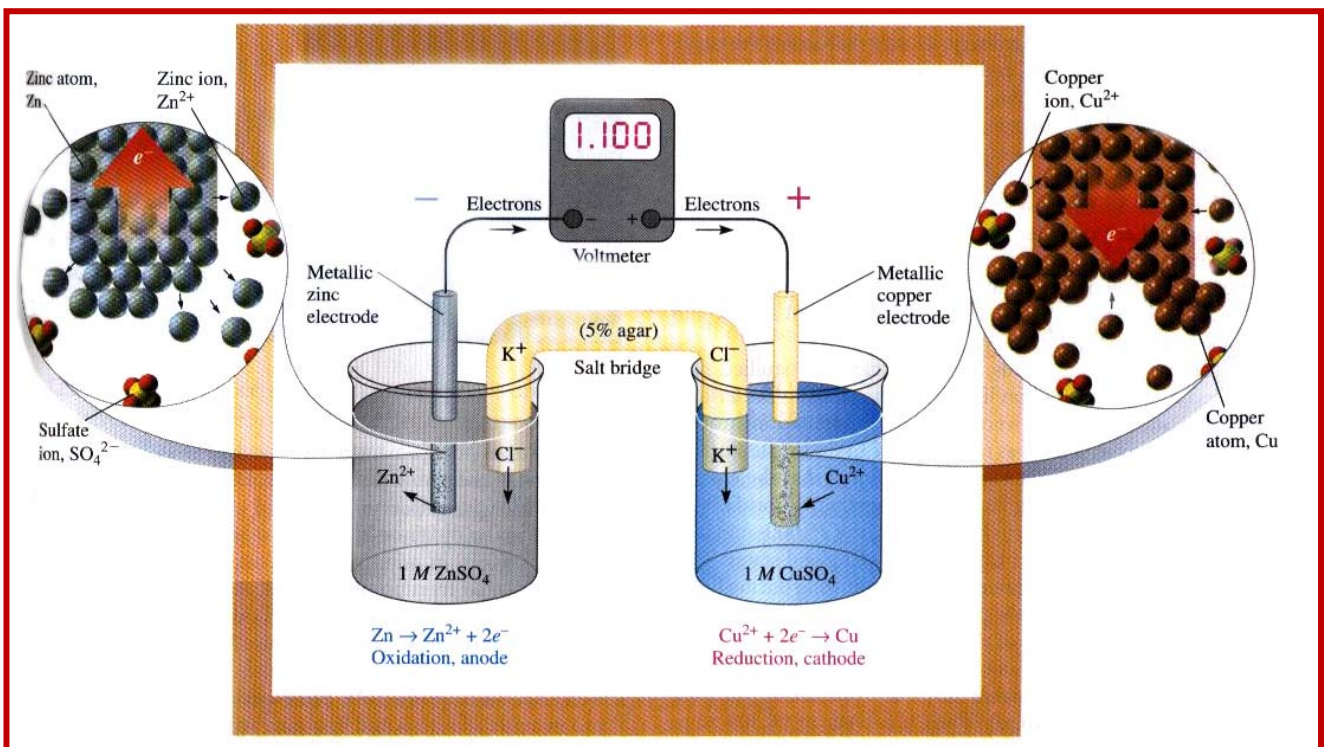
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

جهد الخلية (Cell Potential)

إن الجهد الذي حدده جهاز قياس الجهد الكهربائي لخلية مؤلفة من قطب النحاس وقطب الهيدروجين هو نفسه القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (E°_{cell}) فماذا يمثل هذا الجهد بالنسبة لجهد قطبي الخلية؟

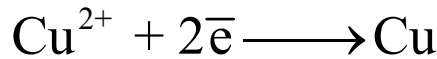
- لنفترض أن لدينا خلية مكونة من قطب النحاس المغمور في أيونات النحاس الثنائي وقطب الخارصين (الزنك) المغمور في أيونات الخارصين الثنائي وذلك عند الظروف القياسية.
- هذه الخلية هي ما يعرف **بخلية دانيال (Daniel cell)**. وعند الظروف القياسية يكون جهد الخلية أو قوتها الكهربائية الدافعة (1.0998 V) أو تقريباً (1.1 V).



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- من المعروف أن جهد الاختزال لقطب النحاس القياسي يساوي $(V \ 0.337 \ +)$ ، مما يعني أن جهد الأكسدة له يساوي $(V \ 0.337 \ -)$ ، في حين أن جهد الاختزال لقطب الخارصين القياسي يساوي $(V \ 0.7628 \ -)$ ، مما يعني أن جهد الأكسدة له يساوي $(V \ 0.7628 \ +)$.
- هذه المعلومات تعني أن قطب النحاس/أيونات النحاس الثنائي هو الأقدر من قطب الخارصين/أيونات الخارصين الثنائي على أن تحدث عنده عملية الاختزال التالية :



والثاني هو الأقدر على أن تحدث عنده عملية الأكسدة التالية :



وذلك عند الظروف القياسية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

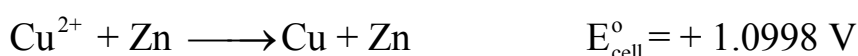
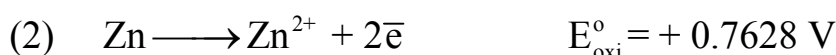
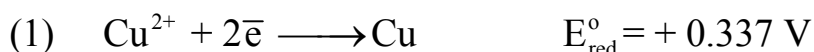
طرق التعبير عن جهود الأقطاب والخلية

ويمكن التعبير عن جهود الأقطاب والخلية بأحد الطريقتين التاليتين :

الطريقة

الأولى

أن نأخذ جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال، وجهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، ويكون عندئذ جهد الخلية هو حاصل جمع الجهدين وليس الفرق بينهما، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية :



أي أن جهد الخلية يساوي جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال مضافاً إليه جهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(1)}^{\circ} + E_{(2)}^{\circ}$$

الطريقة

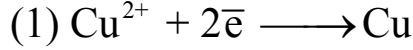
الثانية

أن نأخذ للقطبين اللذين تحدث عند أحدهما عملية الاختزال وعند الآخر عملية الأكسدة نفس النوع من الجهد أي إما جهد الأكسدة لهما معاً أو جهد الاختزال لهما معاً. ويكون عندئذ جهد الخلية هو الفرق بين هذين الجهدين، ويعبر عن ذلك بالصورة التالية حسب نوع الجهد المأخوذ :

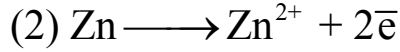
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

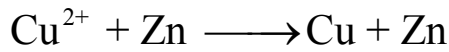
أ) جهود الأكسدة :



$$E_{\text{oxi}}^{\circ} = - 0.337 \text{ V}$$



$$E_{\text{oxi}}^{\circ} = + 0.7628 \text{ V}$$

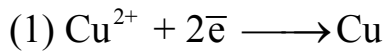


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 1.0998 \text{ V}$$

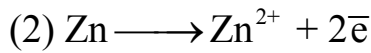
أي أن جهد الخلية يساوي جهد الأكسدة للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة مطروحاً منه جهد الأكسدة للقطب الذي تحصل عنده عملية الاختزال، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(2)}^{\circ} - E_{(1)}^{\circ}$$

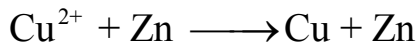
ب) جهود الاختزال :



$$E_{\text{red}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$$



$$E_{\text{red}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}$$



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 1.0998 \text{ V}$$

أي أن جهد الخلية يساوي جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال مطروحاً منه جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة، أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(1)}^{\circ} - E_{(2)}^{\circ}$$

مما سبق فإن طريقة حساب جهد الخلية تعتمد على نوع الجهد (اختزال أو أكسدة)

المأخوذ لكل قطب. ولكن مهما اختلفت الطريقة فإن جهد الخلية كما هو بديهي سيظل نفسه.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة**اتفاقية الإشارة (Sign Convention)**

- في احد المؤتمرات العلمية المتخصصة في هذا المجال (عقدت باستوكهولم بالسويد) تم التوقيع على اتفاقية علمية تم من خلالها اعتماد واحدة من هذه الطرق.
- والطريقة التي اتفق على اعتمادها هي التي يتم فيها أخذ نفس الجهد للقطبين، بحيث يساوي جهد الخلية الفرق بين جهدين من نفس النوع للقطبين أي الفرق بين إما جهدي الأكسدة أو جهدي الاختزال.
- كما تم الاتفاق إثر ذلك على اختيار أحد النوعين فقط وكان الاختيار من **نصيب جهد الاختزال**. وهذا يعني أنه في أي خلية جلفانية يكون القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال هو القطب **ذو جهد الاختزال الأعلى**، في حين أن القطب الآخر الذي تحدث عنده عملية الأكسدة **هو القطب ذو جهد الاختزال الأقل**.
- وهكذا تكون حركة الإلكترونات هي من القطب الأغنى بها **(وهو الأقل في جهد الاختزال)** إلى القطب الأفقر بها **(وهو الأعلى في جهد الاختزال)**. وبناء على ذلك فإن الاتفاقية العلمية

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

دعت إلى أن يتم حساب جهد الخلية الجلفانية من حساب الفرق بين جهدي الاختزال لقطبيها.

يعني ذلك الاتفاق أن جهد الخلية يحسب من طرح جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة من جهد الاختزال للقطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال.

- ولقد اتفق علمياً أنه في حالة التصميم أو الترميز للخلية الكهروكيميائية فإن القطب الأيمن (الأيمن بالنسبة للقاريء) هو **القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال** دائماً، والقطب الأيسر (الأيسر بالنسبة للقاريء) **هو الذي تحدث عنده عملية الأكسدة** دائماً.

- ولذلك يرمز لجهد الاختزال الخاص بالقطب الأيمن الذي تحدث عنده عملية الاختزال بالرمز (E_{right}) أو (E_R) ، في حين يرمز لجهد الاختزال الخاص بالقطب الأيسر الذي تحدث عنده عملية الأكسدة بالرمز (E_{left}) أو (E_L) . ولمنع النسيان فإنه يمكن ملاحظة أن كلمتي (يمين) و (اختزال) باللغة الإنجليزية تبدآن بنفس الحرف وهو (R)، ولذلك فالقطب الأيمن هو قطب اختزال : $(\text{right} \rightarrow \text{reduction})$ وتبعاً له يكون القطب الأيسر هو قطب أكسدة.

- وبهذا الاصطلاح تتحدد معادلة حساب جهد الخلية على النحو التالي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{(R)}^{\circ} - E_{(L)}^{\circ}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات على حساب جهد الخلية القياسي

مثال (٣-١)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V})$$

- أ) حدد أي القطبين هو المصعد وأيها المهبط؟
 ب) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لخلية مؤلفة من القطبين أعلاه.
 ج) احسب جهد الخلية القياسي $(E_{\text{cell}}^{\circ})$.

الحل

بمقارنة قيمة جهد الإختزال للقطبين فإن جهد اختزال الكاديوم أكبر من جهد اختزال الخارصين :

$$\underbrace{E_{\text{Cd}}^{\circ} (- 0.4029 \text{ V})}_{\text{cathode - reduction}} > \underbrace{E_{\text{Zn}}^{\circ} (- 0.7628 \text{ V})}_{\text{anode - oxidation}}$$

لذلك فالكاديوم يحدث عند سطحه الإختزال، بينما الخارصين يحدث له أكسدة (تآكل) كما يلي :

$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	oxidation reaction	تفاعل الأكسدة
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd(s)}$	reduction reaction	تفاعل الاختزال
$\text{Zn(s)} + \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cd(s)}$		التفاعل الكلي للخلية

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

<p>جهد الخلية القياسي</p> <p>لحساب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°) نتبع العلاقة :</p> $E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$ $E_{\text{cell}}^{\circ} = \left[\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} \right] - \left[\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} \right]$ $E_{\text{cell}}^{\circ} = [(-0.4029)] - [(-0.7628)]$ $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.3599 \text{ V}$	
--	--

وجهد الخلية ($E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.3599 \text{ V}$) يسمى بجهد الخلية القياسي.

والقياسي تعني :

(١)	(١) تركيز المحلولين يساوي الوحدة (1 M)
(٢)	درجة الحرارة التي تقاس عندها التجربة هي درجة حرارة الغرفة أي (25 °C = 298 K)
(٣)	وفي حالة الغازات فإن شروط القياسية تعني أيضاً ضغطاً مقداره (1 atm).

وفي حالة مخالفة الشروط السابقة فإنه لحساب جهد الخلية (E_{cell})

في غير الظروف القياسية نطبق علاقة **نيرنست** التي سندرسها

لاحقاً إن شاء الله في الفصل الرابع، وصيغتها الرياضية هي :

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث أن :

R	ثابت الغازات ويساوي (8.314 J/mol. K)
T	درجة الحرارة المطلقة (حيث الدرجة المطلقة بالكالفن = الدرجة المئوية + ٢٧٣).
z	عدد المولات المشاركة في التفاعل الكلي (أو تفاعل القطب إذا كان المحسوب هو جهد القطب).
F	ثابت فاراداي ويساوي (96500 C).
Q	رائز التفاعل

جهد القطب القياسي (E°)

هو مقياس لقابلية المصعد للتأكسد أو مادة المهبط للاختزال عند الظروف القياسية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جهود الأقطاب المفردة**Single Electrode Potentials**

- من المعروف أن التيار الكهربائي لا ينتقل من نقطة الى أخرى إلا إذا كان هناك **فرق جهد بين نقطتين**، لذلك فمن البديهي إذاً أنه لا بد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد هو القوة الدافعة الكهربائية للخلية.
- ونظراً لأن **القوة الدافعة الكهربائية** تختلف من خلية لأخرى فقد استنتج العالم (نيرنست Nernst) **أن لكل قطب جهد معين يعرف بجهد القطب، ويتوقف على نوع الفلز وتركيز المحلول.**

الجهد القطبي ومنشأه**Origin of Potential Electrode**

الاتزان بين المعدن وأيوناته في المحلول يشبه الإتزان بين السائل وبخاره، فعند درجة حرارة معينة نجد أن السائل له ضغط بخاري معين وهو ضغط البخار المتزن مع السائل عند نفس درجة الحرارة. فإذا زاد الضغط البخاري عن ضغط الإتزان (equilibrium pressure) نجد أن الجزيئات تهرب من البخار إلى السائل حتى يحدث الإتزان. وإذا قل ضغط البخار يحدث

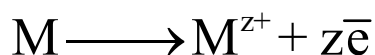
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

العكس أي أن الجزيئات تهرب من السائل وتتحول إلى البخار حتى يحدث الإتزان. وسنقارن هذا السلوك بالنسبة للمعادن النشطة والأقل نشاطاً المغمورة في محاليلها.

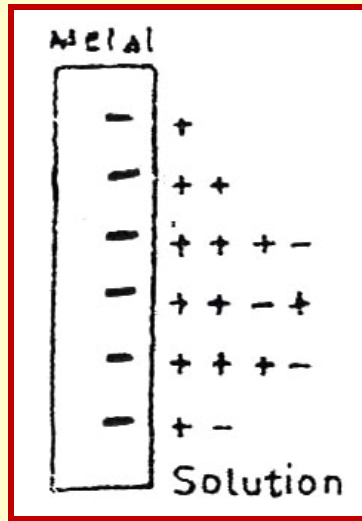
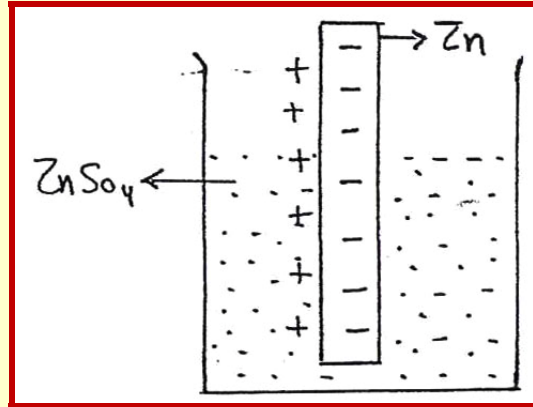
العناصر النشطة

ونجد نفس الشيء بالنسبة للعناصر النشطة (active metals) مثل (Na, K, Zn, Fe) حيث أن الذرات أقل ترابطاً مع بعضها البعض وعندها القابلية للهروب إلى المحلول في صورة أيونات موجبة (positive ions) وطبقاً لهذا إذا وضع أي من المعادن السابقة في محلول أيوناته، نجد تكون شحنات سالبة على المعدن نتيجة لتراكم الإلكترونات. ومن الناحية الأخرى نجد أن المحلول يحتوي على شحنات موجبة، ونجد تكون طبقة مزدوجة (electrical double layer) كما هو موضح بالشكل (١-٣) في حالة غمس قطب الخارصين في محلول أيوناته، أو بالشكل (٢-٣) في حالة غمس قطب (M) في محلول أيوناته. ويتكون مجال كهربائي نتيجة ذوبان المعدن :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (١-٣)

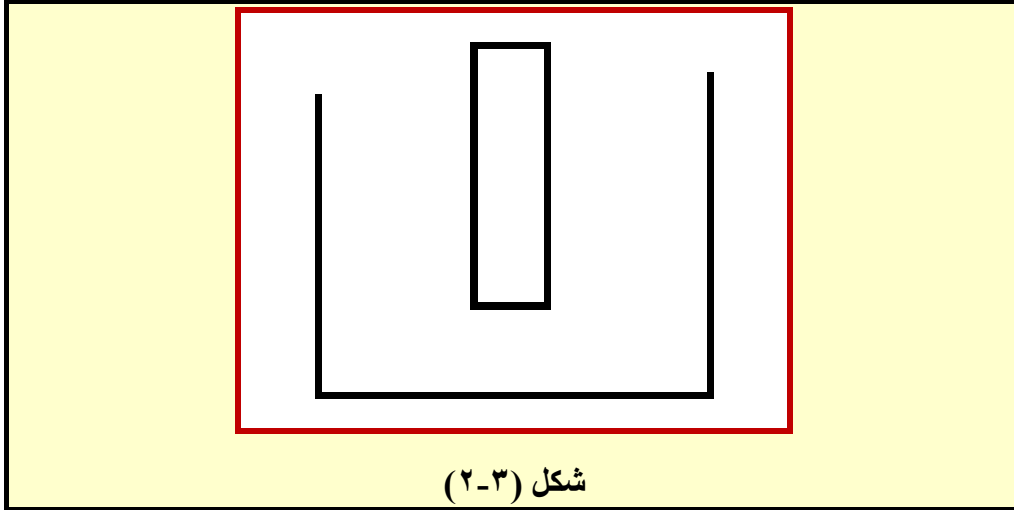
العناصر الأقل نشاطاً

- وفي حالة العناصر الأقل نشاطاً (less active metals) مثل (الذهب Au، والفضة Ag والنحاس Cu...الخ)، نجد أن الذرات مرتبطة ارتباطاً قوياً مع بعضها ولذلك لها قابلية أقل للهروب إلى المحلول في صورة أيونات موجبة، ونجد أن الأيونات الموجودة في المحلول لها قابلية للهروب من

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

المحلول وتترسب على المعدن وتتكون طبقة مزدوجة من الشحنات الموجبة والسالبة بين المحلول والمعدن كما هو موضح من الشكل (٢-٣).

**شرح السلوك السابق**

ويمكن شرح السلوك السابق على أساس أن الشبكة البلورية لأي فلز تتكون من أيونات هذا الفلز وإلكتروناته الحرة الحركة، وطبقاً لذلك يكون لأيونات هذه الفلز ما يسمى بالجهد الكيميائي (chemical potential) في القطب أو في المحلول، وعليه فإن :

- أيونات الفلز تمر من طبقة القطب إلى المحلول إذا كان الجهد الكيميائي لأيونات في طبقة القطب أكبر من الجهد الكيميائي لأيونات هذا الفلز في المحلول وعلى هذا الأساس تتكون طبقة كهربائية مزدوجة (electrical double layer) بين سطح

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

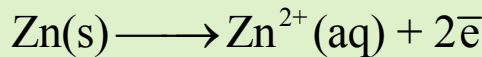
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

القطب والمحلول وبذلك ينشأ فرق جهد عبر هذه الطبقة الكهربائية ويعرف باسم **جهد القطب** (electrode potential).
وتعتمد إشارة هذا الجهد على الفرق بين الجهد الكيميائي لأيونات الفلز في كل من طبقة القطب والمحلول.

مثال توضيحي

عند عمل خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس كل منهما مغمور في محلول أيوناته (كبريتات خارصين، كبريتات نحاس) ووصل بينهما بدائرة خارجية وبين محاليلهما بقنطرة ملحية فإنه يلاحظ الآتي :

■ بسبب أن الجهد الكيميائي لأيونات الخارصين في الشبكة البلورية أكبر من الجهد لأيونات الخارصين في المحلول، فإن أيونات الخارصين تمر من سطح القطب إلى المحلول تاركة طبقة من الإلكترونات على سطح القطب ويكون التفاعل الحادث هو :

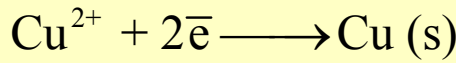


وبذلك تنشأ طبقة كهربائية مزدوجة من الإلكترونات على سطح القطب وأيونات الخارصين الموجبة في المحلول والقريبة من سطح القطب. **ويكون فرق الجهد الناشئ عبر هذه الطبقة هو جهد قطب الخارصين ويكون سالباً** (انظر شكل (٣-١)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

■ بسبب أن **الجهد الكيميائي** لأيونات النحاس في المحلول أكبر من الجهد الكيميائي **لأيونات النحاس في الشبكة البلورية**، فإن أيونات النحاس تتجه إلى سطح قطب النحاس لتتفاعل مع الإلكترونات على سطحه ويترسب النحاس الأيوني على سطح القطب على هيئة ذرات متعادلة على سطح القطب.



ونتيجة لذلك تنشأ الطبقة الكهربائية المزدوجة، وتتكون طبقة موجبة من أيونات النحاس على سطحه وطبقة من الإلكترونات القريبة من سطح القطب في المحلول. ويكون فرق الجهد الناشيء عبر هذه الطبقة هو جهد قطب النحاس ويكون موجباً (انظر شكل (٢-٣)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

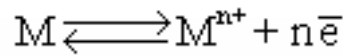
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

(س) كيف ينشأ جهد القطب؟

(ج) أوضح نيرنست كيف ينشأ جهد القطب كما يلي :

عند وضع فلز ما في محلول يحتوي على أيوناته فإن الفلز يميل الى الذوبان في المحلول، وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الى الترسيب على سطح الفلز، وسرعان ما تنشأ حالة اتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوى عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب عليه ، ويكون تمثيل هذا الاتزان في حالة قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين، وقطب نحاس مغمور في محلول أيونات نحاس بالشكل (شكل ٣-٣).

Cu/Cu²⁺

+	-
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-

Zn/Zn²⁺

-	+
-	+
-	+
-	+
-	+
-	+

شكل (٣-٣)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي حالة تكوين خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والنحاس وتوصيل القطبين مع بعضهما عن طريق الدائرة الخارجية (سلك معدني) :

- فإذا كان ميل ذرات الفلز الى التأين يفوق ميل أيوناته للتحول الى ذرات، كما في حالة الخارصين (Zn) الملامس لمحلول كبريتات الخارصين ($ZnSO_4$)، فنجذ أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل عنه وتتجه الى المحلول. وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة نتيجة لتراكم بعض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لانتشار بعض الأيونات عليه. ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد ويكون القطب في هذه الحالة هو القطب السالب للخلية (شكل (٣-٤)).

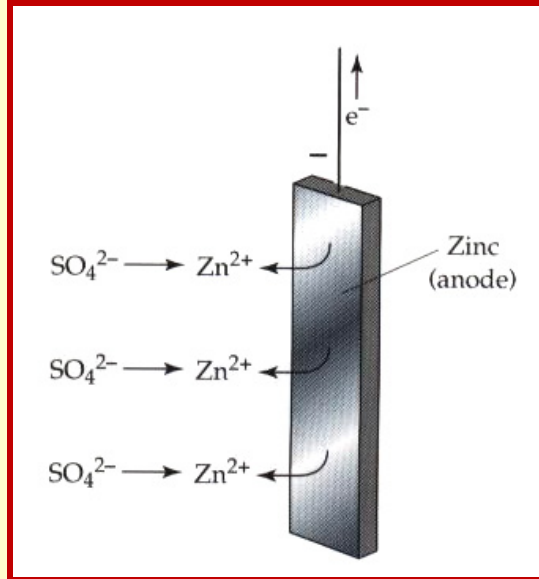


Fig. (3-4) : Anions move toward the anode to neutralize the positive charge of the cations produced in solution when zinc metal is oxidized.

- أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحول الى ذرات يفوق ميل ذراته للتحول الى أيونات كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس، فنجد أن بعض أيونات المحلول تترسب على سطحه فيكتسب شحنة موجبة، بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالة القطب الموجب للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يتضح مما سبق أنه عند غمر قطب من فلز ما في محلول أيوناته (مثل غمر معدن النحاس في محلول يحوي أيونات النحاس، أو غمر معدن الخارصين في محلول يحوي أيونات الخارصين) فإننا نجد اتزاناً بين المحلول والمعدن بسبب أن فرق جهد ينشأ على السطح الفاصل بين القطب ومحلوله (metal/solution interface). وبهذه الطريقة نجد أن المعدن يستخدم كقطب (electrode) وقيمة الجهد الناتج يسمى بجهد القطب (electrode potential). وقيمة الجهد تعتمد على المعدن المستخدم وتركيز أيونات المحلول.

(س) هل يمكن قياس جهد القطب المفرد "المطلق"؟

(ج) لا يمكن قياسه تجريبياً، ولكن يمكن قياس الفرق في الجهد بين القطبين المكونين للخلية.

(س) كيف يتم قياس جهود الأقطاب؟

لتعيين جهد أي قطب ما فإنه لا بد من إدماجه في خلية مع قطب آخر يكون جهده صفراً (قطب قياسي اختياري بحيث يكون قطباً مرجعاً (reference electrode) تقارن به جهود الأقطاب المختلفة)، وبالتالي فإن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تساوي جهد هذا القطب. ولأنه لا يوجد قطب ذو جهد حقيقي يساوي صفراً، لذلك اصطلح عالمياً على اعتبار أن جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفراً عند جميع درجات الحرارة المختلفة ونسبت إليه جميع جهود الأقطاب. ولقد أخذ قطب الهيدروجين (hydrogen electrode) على أنه القطب المرجع.

مزيد من القراءة

نشوء جهد القطب

(Development of Electrode Potential)

- إن الجهد في حقيقة الأمر ما هو إلا طاقة وضع النظام، وحيث أن النظام الذي نتحدث عنه هو نظام كهربائي فإننا لو أخذنا قدرته على اكتساب شحنة كهربائية سالبة مثلاً (أي إلكترون) على أنها هي جهده الكهربائي، فإن القطب – تبعاً لذلك – سيكون ذا جهد كهربائي مرتفع إذا كانت قدرته على اكتساب الشحنة السالبة عالية، في حين إذا كان القطب ذا قدرة منخفضة على اكتساب هذه الشحنة فإنه سيكون ذا جهد كهربائي منخفض. وتبعاً لذلك فإنه كلما كان القطب أكثر سالبية كلما كان أقل جهداً، أي أقل قدرة على اكتساب شحنة كهربائية سالبة.
- ولكن لو أخذنا قدرة القطب على اكتساب شحنة موجبة على أنها هي جهده الكهربائي فإن القطب سيكون ذا جهد مرتفع كلما كان أكثر سالبية والعكس صحيح.
- وحيث أن الكهرباء هي عبارة عن حركة الإلكترونات، وحيث أن الإلكترونات ستتحرك من النقطة الغنية بها إلى النقطة الفقيرة بها، فإنه لكي تكون النقطة الأغنى بالإلكترونات هي الأعلى جهداً كهربائياً والأفقر بالإلكترونات هي الأخفض جهداً كهربائياً، فإنه لا

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بد من تعريف الجهد الكهربائي على أنه القدرة على اكتساب شحنة موجبة.

ولكن يبقى السؤال التالي : سواءً كان جهد القطب منخفضاً أو مرتفعاً، كيف ينشأ هذا الجهد؟ أي كيف يكون سالباً أو موجباً؟ وللإجابة على ذلك لنبدأ بطرح الأمثلة، ولنفترض أن قضيباً من النحاس غمر في محلول مائي لكبريتات النحاس (يسمى هذا النظام بقطب النحاس). هنا يوجد النحاس في القضيب المعدني على هيئة ذرات، وفي المحلول على هيئة أيونات، فما الذي يحدث في هذا النظام؟

ستحدث العمليتان التاليتان :

سيحدث ذوبان لذرات المعدن الموجود على هيئة شبكة في الحالة الصلبة، مغادرة سطح القضيب نحو المحلول على هيئة أيونات موجبة تاركة إلكتروناتها على القضيب مما يؤدي إلى اكتساب القضيب – تدريجياً – مزيداً من الشحنات السالبة. هذه العملية تحدث سريعة في البداية، ولكن كلما اكتسب القضيب مزيداً من الشحنات السالبة كلما قلت فرصة اكتسابه للإلكترونات أي فرصة التأين، ولذلك تسمى هذه العملية بعملية التأين (ionization process).

وبالنسبة لهذه العملية، فإن حدوثها يؤدي إلى ازدياد الشحنة الموجبة في المحلول مقابل ازدياد الشحنة السالبة على القضيب، وأن هذه العملية –

العملية

الأولى

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

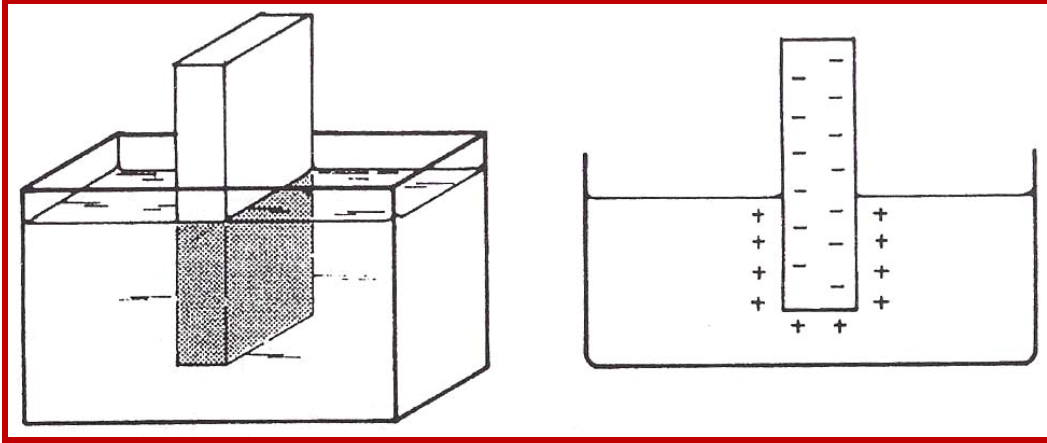
<p>وإن كان النظام متعادلاً كهربائياً – قد أدت إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية وذلك في منطقة الالتقاء أو التماس بين القضيب المعدني والمحلول.</p>	
<p>سيحدث ترسيب لأيونات المعدن الموجود في المحلول على سطح القضيب، <u>مغادرة المحلول لتترسب على القضيب على هيئة ذرات باكتساب إلكترونات من القضيب مما يؤدي إلى فقدان المحلول – تدريجياً – مزيداً من الشحنات الموجبة.</u> هذه العملية تحدث سريعة في البداية، ولكن كلما فقد المحلول مزيداً من الشحنات الموجبة كلما قلت فرصة تخليه عن الأيونات الموجبة، ولذلك تسمى هذه العملية بعملية <u>الإخلاء الأيوني (ion-discharge process).</u> ويمكن أن نلاحظ بالنسبة للعملية الثانية، <u>أن حدوثها يؤدي إلى انخفاض الشحنة السالبة على القضيب مقابل انخفاض الشحنة الموجبة في المحلول،</u> وأن هذه العملية تؤدي أيضاً إلى حدوث انفصال في الشحنات الكهربائية في منطقة التماس.</p>	<p>العملية الثانية</p>

- وهكذا فأى عملية من العمليتين ستؤدي إلى انفصال الشحنات الكهربائية (charge separation).
- وهذه الشحنات عبارة عن إلكترونات سالبة على سطح القضيب المعدني وأيونات موجبة في المحلول وكلاهما ليس حر الحركة في حدود منطقة الالتقاء المذكورة وذلك بسبب التجاذب الكهربائي الساكن بينهما (electrostatic attraction)، الأمر

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الذي يؤدي إلى تكون غلاف من الأيونات الموجبة أو طبقة منها على طول السطح المعدني. يسمى هذا التوزيع الكهربائي في المنطقة بالطبقة الكهربائية المزدوجة (electrical double layer). ويوضح ذلك الشكل (٣-٥).



شكل (٣-٥) : تكون طبقة محيطة بالقضيب المعدني مزدوجة كهربائياً

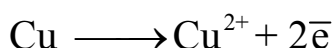
- إنه وعند لحظة غمر القضيب في المحلول حيث لم تكن أي من العمليتين قد شرعت في الحدوث فإن الفرق في الجهد بين القضيب والمحلول يساوي صفراً. ولكن سيؤدي حدوث العملية الأولى إلى حدوث ازدياد في جهد أحدهما وانخفاض في جهد الآخر وسينشأ فرق بين الجهدين وهذا الفرق يتزايد باستمرار حدوث هذه العملية، إلا أن معدل هذا التزايد سيأخذ بالتناقص نتيجة لانخفاض معدل حدوث العملية نفسها كما مر معنا سابقاً. ومن ناحية أخرى فإن العملية الثانية ستؤدي إلى حدوث نفس الأمر ولكن بالاتجاه المعاكس.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

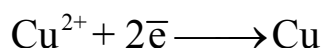
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

نستنتج من كل ما سبق حدوث عمليتين متعاكستين :

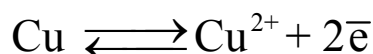
الأولى :



الثانية :

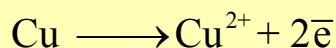


وأن هاتين العمليتين تحدثان بشكل متزامن، وأن سرعة حدوثهما تكون عالية في بداية الأمر ثم تبدأ بالتناقص إلى أن تتساوى سرعتا حدوثهما، وهذا يعني أن محصلة ما يحدث في خاتمة المطاف هو

حدوث توازن تمثله المعادلة التالية :

وسيكون موضع التوازن :

(١) إما منحرفاً نحو اليمين، بمعنى أن عملية الأكسدة التالية :

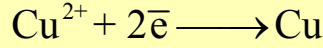


تكون قد حدثت بمعدل أعلى من معدل حدوث **العملية المعاكسة**، وعندئذ
فإن شحنة القضيب ستكون عند التوازن سالبة وبالتالي يكون جهده قد
 ازداد عما كان عليه في بداية العملية (حيث أن الجهد هو القدرة على
 اكتساب الشحنة الموجبة).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٢) أو منحرفاً نحو اليسار، بمعنى أن عملية الاختزال التالية :



تكون قد حدثت بمعدل أعلى من معدل حدوث العملية المعاكسة، وعندئذ فإن شحنة القضيب ستكون عند التوازن موجبة وبالتالي يكون جهده قد انخفض عما كان عليه في بداية العملية.

- يقود ما سبق إلى استنتاج أنه عند التوازن سيكتسب القضيب شحنة كهربائية معينة والمحلول سيكتسب الشحنة الكهربائية المعاكسة أي سيحدث عند التوازن انفصال في الشحنة (charge separation)، وهذا يؤدي إلى نشوء فرق في الجهد – عند التوازن – بين القضيب والمحلول المغمور فيه، وهذا الفرق في الجهد عند التوازن هو ما يعرف بفرق الجهد للقطب العكسي (reversible electrode potential) أو اختصاراً جهد القطب.

- وفرق الجهد الناشئ سيختلف في المقدار حسب نوع القطب حتى لو كانت الظروف (التركيز ودرجة الحرارة والضغط) هي نفسها.

مزيد من القراءة

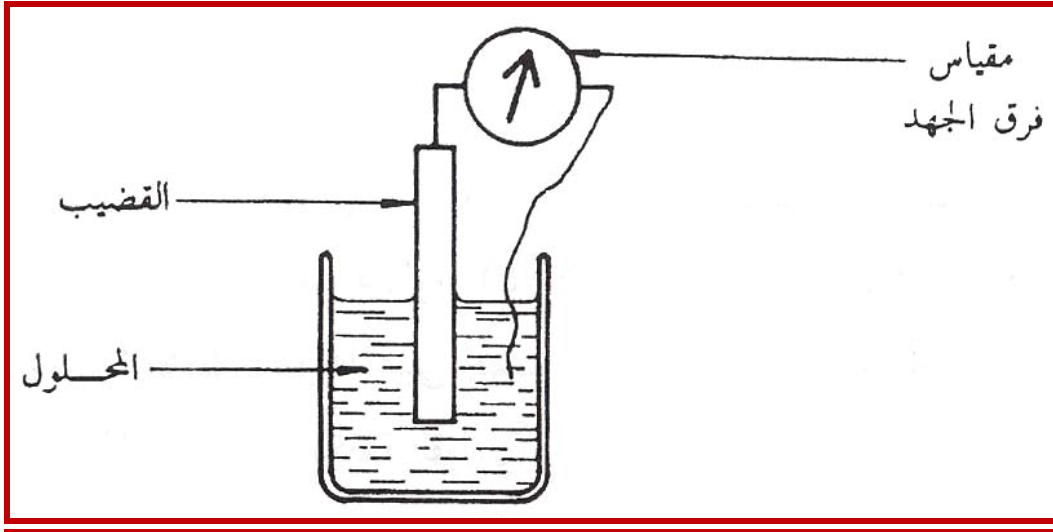
قياس جهد القطب

(Measurement of Electrode Potential)

- وجدنا فيما سبق أنه تحدث عمليات كيميائية تؤدي في نهاية المطاف إلى إحداث ما يسمى انفصال الشحنات. وأن هذا يؤدي بدوره إلى جعل القضيب مشحوناً بشحنة كهربائية معينة الأمر الذي يعنى نشوء ما يسمى بجهد القطب.
- عند محاولة قياس فرق الجهد بين القضيب والمحللول فإن العملية ستؤدي كما يتضح من شكل (٣-٦) إلى جعل جهاز قياس فرق الجهد يكون مع القطب المراد قياس فرق جهده **خلية كهروكيميائية**.
- ولذلك فإن **قيمة الجهد الكهربائي** الذي يقرأه الجهاز يمثل في حقيقة الأمر فرق الجهد بين القطب – المراد قياس جهده – وسلك الجهاز المغمور في المحلول. وبمعنى آخر فإن ما يقاس لا يمثل جهد القطب المراد قياسه أصلاً، أي أنه من المستحيل عملياً قياس جهد القطب (أي فرق الجهد بين القضيب والمحللول).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٣-٦) : مقياس الجهد يكون خلية كهروكيميائية مع القطب

كيف يتم التغلب على المعضلة السابقة؟

- للتغلب على المعضلة السابقة فليس من حل إلا التخلي عن الرغبة في **قياس الجهد المطلق** للقطب والاكتفاء بمعرفة **الفرق بين جهد القطب وجهد أي قطب آخر**. وعندئذ سنعرف بكم يزيد أو بكم ينقص جهد أي قطب بالنسبة لجهد أي قطب آخر.
- ولو أخذنا قطباً معيناً وافترضنا قيمة معينة لجهدنا فإننا تبعاً لذلك سنحصل على قيم جهود بقية الأقطاب بالنسبة لهذه القيمة المفترضة.
- ولكن علينا أن نتذكر دائماً أن هذه القيم **ليست القيم المطلقة لجهود الأقطاب** ولكنها قيم نسبية والفرق بينها هو نفسه الفرق بين القيم المطلقة غير المعروفة.

الأقطاب القياسية

Standard Electrodes

أولاً : قطب الهيدروجين القياسي

س) مم يتكون قطب الهيدروجين؟

يتكون قطب الهيدروجين (الأشكال (٣-٧) – (٣-١٠)) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة من البلاتين مكسوة ببلاتين مجزأ وتحاط بغاز الهيدروجين (تحت ضغط جو واحد) ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول حمض الكلور (HCl) ذو تركيز يساوي الوحدة.

س) متى يوصف قطب الهيدروجين بأنه قياسي؟

يوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند $25^\circ C$) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولاً واحداً (الوحدة)، وذلك عند جميع درجات الحرارة.

ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

س) كيف يمكن باستخدام قطب الهيدروجين القياسي معرفة جهد قطب مجهول قيمته؟

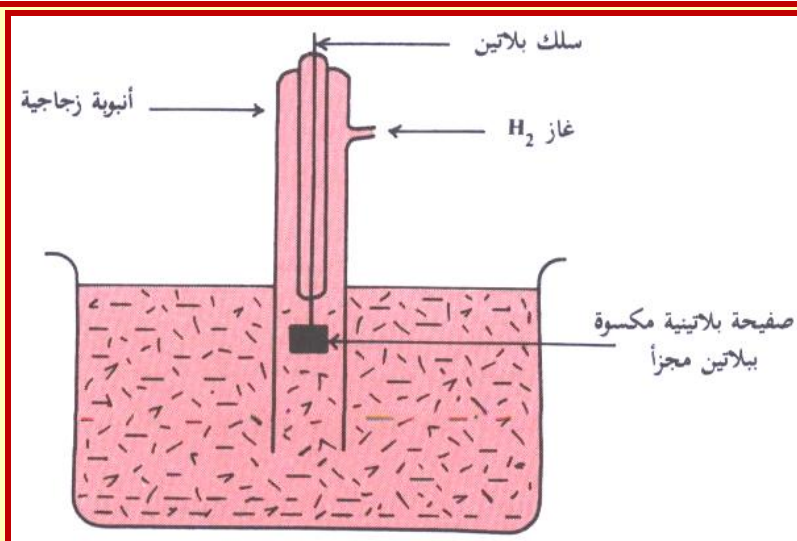
يمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e.m.f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير المعلومة قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد النسبي لهذا القطب (relative electrode potential).

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	تفاعل الأكسدة
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	تفاعل الاختزال

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



شكل (٧-٣) : قطب الهيدروجين القياسي

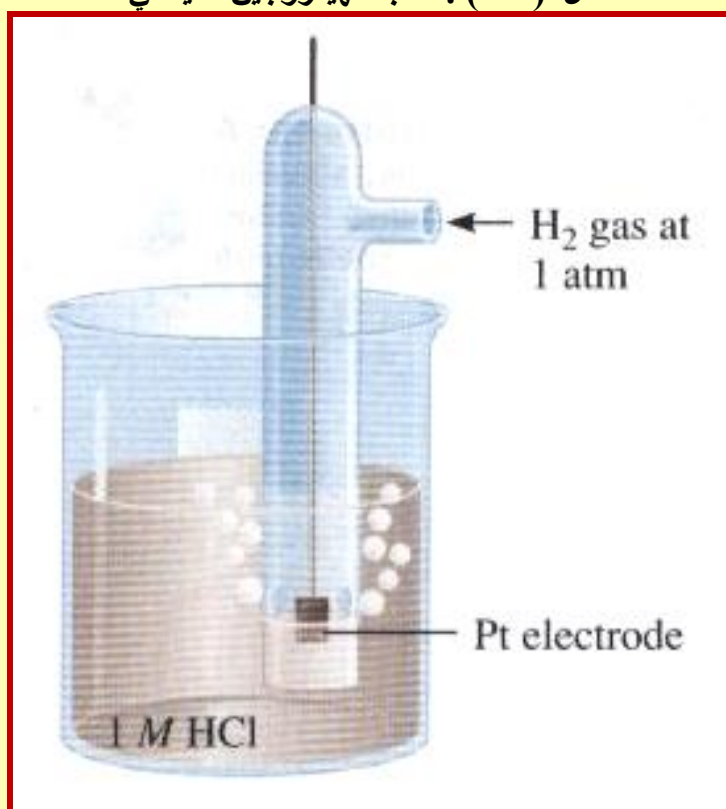


Fig. (3-8) : A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

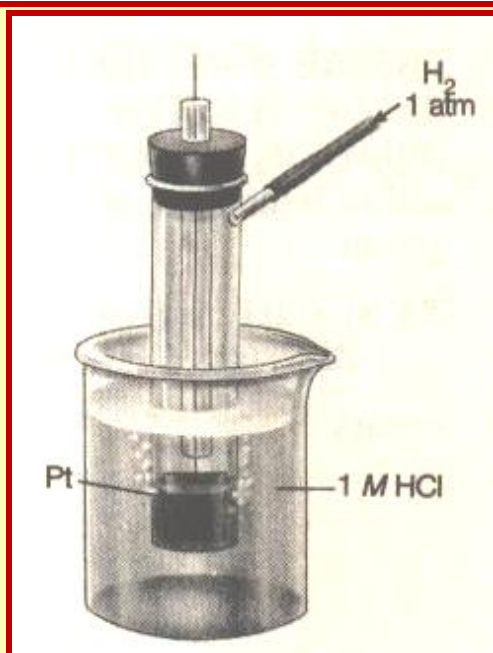


Fig. (3-9) : The standard hydrogen electrode.

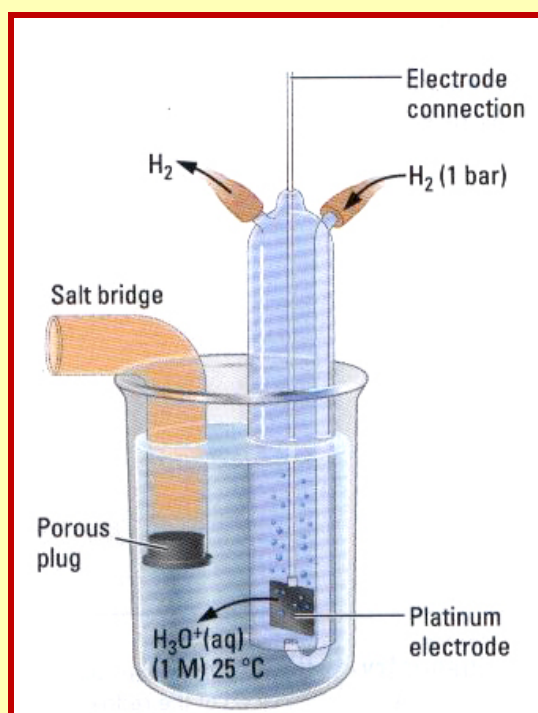


Fig. (3-10) : The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H^+ ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (secondary reference electrodes) في كثير من الأحيان .

(س) علل : يستبدل قطب الهيدروجين القياسي في كثير من الأحيان بالأقطاب المرجعية الثانوية؟
أو بتعبير آخر :

ما عيوب قطب الهيدروجين القياسي؟

(ج) يعود سبب استبدال قطب الهيدروجين بالأقطاب القياسية الثانوية بسبب عيوبه المتمثلة في الآتي :

<p>(١) <u>صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي</u> (فغاز الهيدروجين من الغازات الخطرة بسبب انه قابل للاشتعال ويولد عند اشتعاله طاقة حرارية).</p>	(١)
<p>(٢) يمتاز قطب الهيدروجين بأنه حساس للشوائب في المحلول أيًا كانت.</p>	(٢)
<p>(٣) تأثر جهده، حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن وبالتالي لا يمكن الاحتفاظ به مدة طويلة بدون تغير في قيمة جهده. ومن أهم الصفات التي ينبغي أن يتصف بها القطب القياسي أن يكون ذا جهد ثابت</p>	(٣)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وبسبب الصعوبات التي تنشأ من تحضير واستعمال قطب الهيدروجين، استخدمت أنواع أخرى من الأقطاب أكثر حساسية ودقة بالمقارنة مع قطب الهيدروجين، سميت بالأقطاب الثانوية (Secondary Electrodes).

س) كيف قيست جهود الأقطاب (المرجعية) القياسية الثانوية؟

والأقطاب المرجعية الثانوية قيست جهودها الاختزالية نسبة الى قطب الهيدروجين (عينت جهودها بمعيرتها بقطب الهيدروجين) كما هو حال بقية الأقطاب في جداول السلسلة الكهروكيميائية.

س) اذكر أمثلة للأقطاب الثانوية القياسية؟

من أمثلة هذه الأقطاب الثانوية القياسية :

(١)	قطب الكالوميل القياسي (calomel electrode).
(٢)	قطب الفضة/كلوريد الفضة (القطب الزجاجي glass electrode) والمستخدم في جهاز مقياس الحموضة (pH meter).
(٣)	قطب الكوينهيدرون القياسي لقياس pH للمحاليل.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الأقطاب القياسية الثانوية الأخرى

(Other Reference Electrode)

ما الشروط اللازم توافرها في القطب القياسي؟

من أهم الشروط التي يجب توافرها في الأقطاب القياسية الثانوية:

(١)	أن يكون ذا جهد ثابت لا يتأثر بالوقت ولا بدرجة الحرارة.
(٢)	أن لا يكون قابلاً للاستقطاب (أو على الأقل أن يكون أقل استقطاباً) (لا تحدث تفاعلات جانبية على سطحه تغير من قيمة جهده).
(٣)	أن يكون تفاعل القطب عكسياً.
(٤)	أن يكون القطب سهل التحضير.

س) بم تتميز الأقطاب الثانوية عن قطب الهيدروجين القياسي؟

وهناك أقطاب قياسية ثانوية كثيرة تمتاز بمميزات أفضل مما يتميز به قطب الهيدروجين القياسي ومنها :

(١)	سهولة التصميم
(٢)	انخفاض التكلفة
(٣)	عدم تغير الجهد بمرور الوقت
(٤)	عدم استعمال غاز الهيدروجين القابل للاشتعال

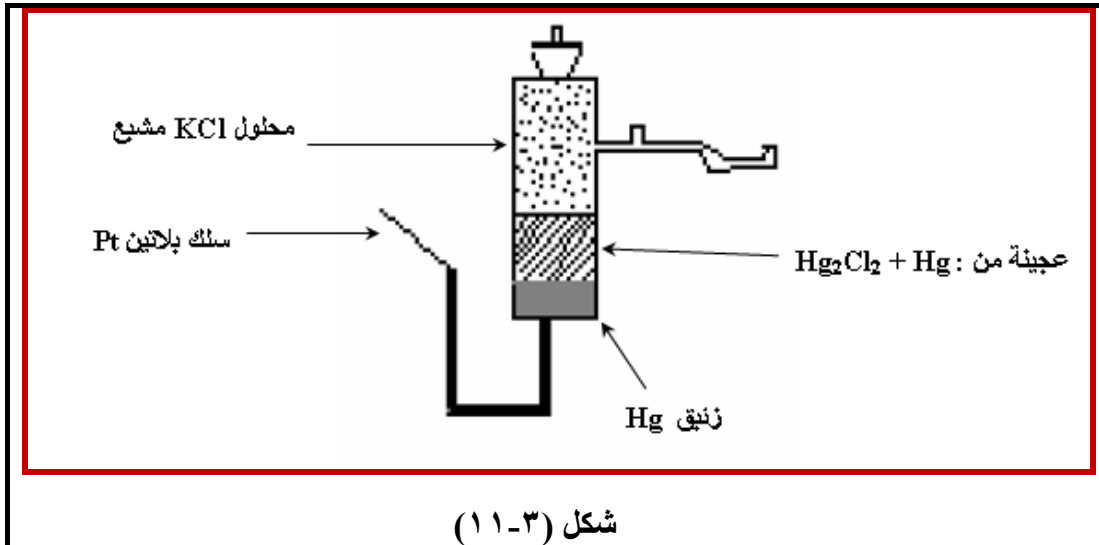
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

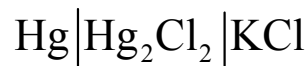
أهم الأقطاب القياسية الثانوية

أولاً : قطب الكالوميل القياسي
(Calomel Reference Electrode)

- **الكالوميل (الاسم التجاري)** هو كلوريد الزئبق الأحادي (Hg_2Cl_2) (كلوريد الزئبقوز)
- **وقطب الكالوميل** يتكون من زئبق بحالة تماس مع الكالوميل مغموراً في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (عادة محلول كلوريد البوتاسيوم) (شكل ٣-١١).



- **ويمكن تمثيل الترميز** لهذا القطب كما يلي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فيم يستخدم قطب الكالوميل؟

يستخدم قطب الكالوميل كقطب قياسي لتعيين قيمة الجهد لأي قطب آخر غير معلوم جهده.

- وتعتمد قيمة جهد قطب الكالوميل على تركيز كلوريد البوتاسيوم KCl (تركيز أيون الكلوريد Cl^-) الموجود في الإناء الزجاجي.

اشرح مع الرسم تركيب قطب الكالوميل .

يتألف قطب الكالوميل كما في الأشكال (٣-١٢) و (٣-١٣) من الزئبق المغطى بطبقة رقيقة من عجينة من الزئبق (Hg) وكلوريد الزئبقوز (Hg_2Cl_2) ثم يملأ الإناء بعد ذلك بمحلول كلوريد البوتاسيوم KCl (المشبع مثلاً) الذي يعلو العجينة. ويتصل بهذه المكونات سلك بلاتين للتوصيل.

س) ما التراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم والتي يكون جهد**قطب الكالوميل ثابتاً عندها؟**

هناك ثلاثة تراكيز لمحلول كلوريد البوتاسيوم (KCl) يكون قطب الكالوميل القياسي ذا جهد ثابت عندها وهي :

(KCl saturated, (1 mol/L), (0.1 mol/L)

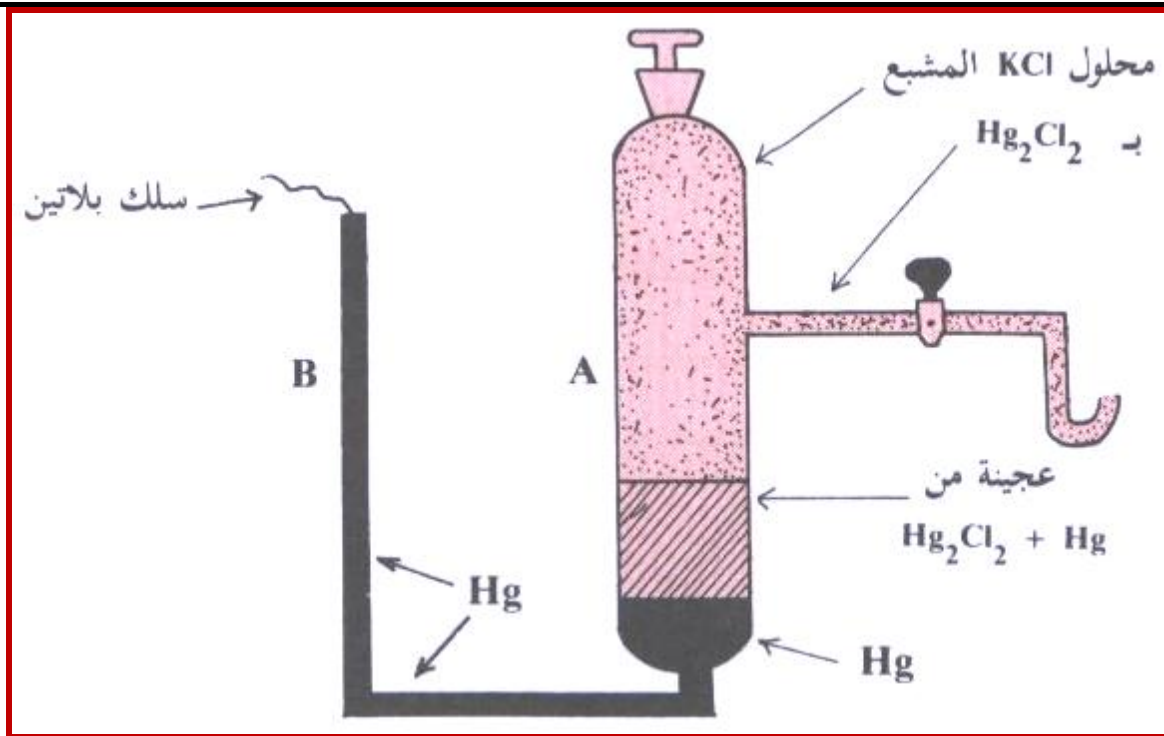
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وطبقاً لتركيز كلوريد البوتاسيوم فإنه توجد ثلاثة أقطاب قياسية من الكالوميل كل منهم ذات جهد مختلف عن الآخر عند درجة حرارة ثابتة. والجدول التالي (١-٣) يبين قيمة جهد قطب الكالوميل عند تراكيز مختلفة من أيون الكلوريد عند درجة حرارة (25 °C).

جدول (١-٣)

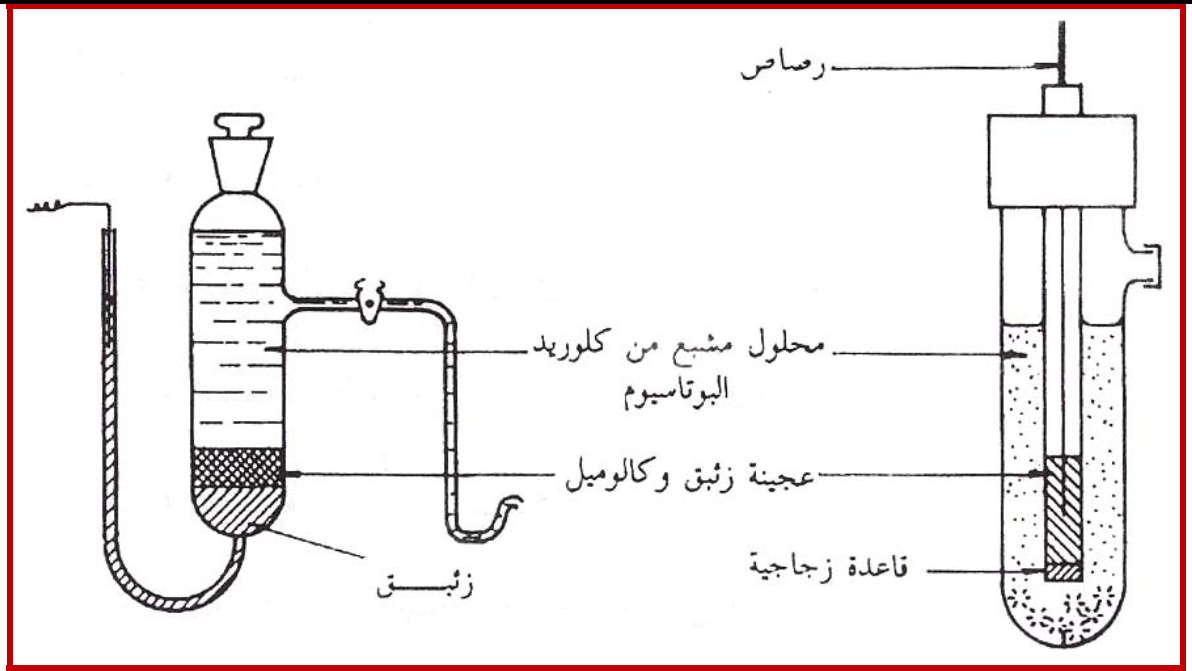
تركيز KCl	جهد قطب الكالوميل
مشبع saturated	0.2415 V
1 N	0.2800 V
0.1 N	0.3338 V



شكل (١٢-٣) : قطب الكالوميل القياسي

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

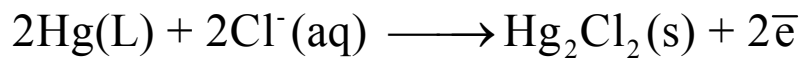
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



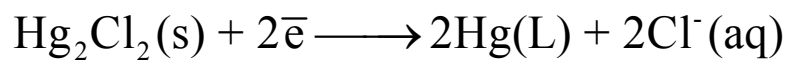
شكل (٣-١٣) : أقطاب كالوميل وفيها يتضح الكالوميل الصلب والزئبق على هيئة عجينة وبحالة تماس مع محلول كلوريد البوتاسيوم ويتم وصلها بالقطب الآخر المراد قياس جهده الكهربائي.

س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لقطب الكالوميل؟

عندما يكون قطب الكالوميل مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :



وعندما يكون مهبطاً يحدث له تفاعل الاختزال التالي :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

س) كيف يعين جهد قطب الكالوميل؟

يعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين، ويكون الترميز لها كما يلي :

**س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لخلية تتألف من****قطبي الهيدروجين والبلاتين؟**

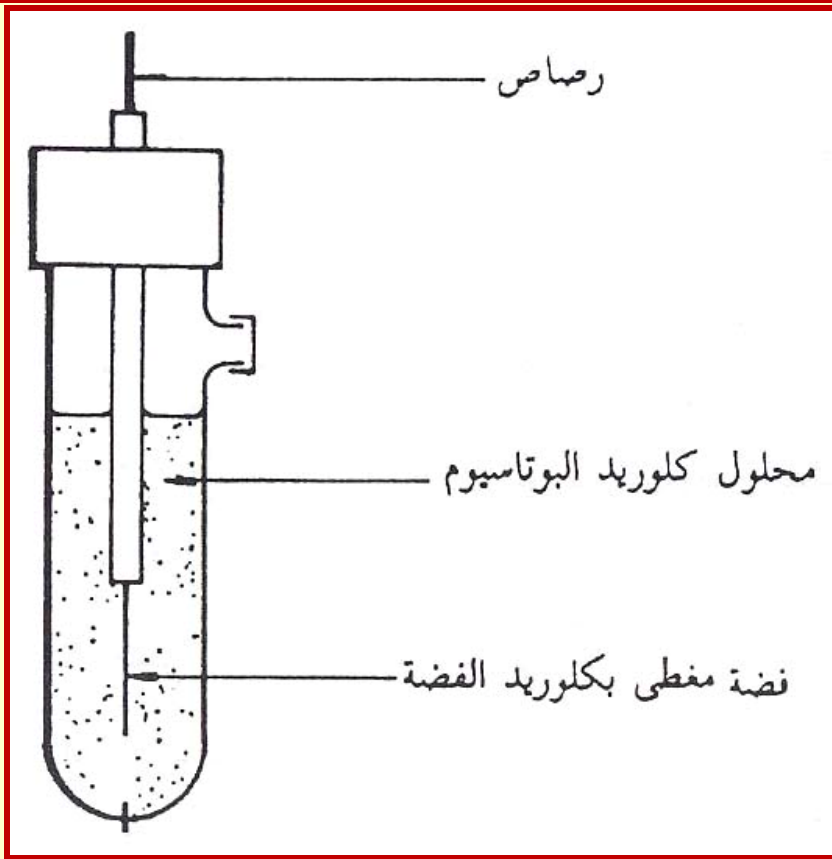
$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	تفاعل الأكسدة
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	تفاعل الاختزال
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	التفاعل الكلي

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : قطب الفضة / كلوريد الفضة
(Silver/Silver Chloride Electrode)**س) مم يتكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مع التوضيح بالرسم**

يتكون قطب الفضة/كلوريد الفضة من قضيب فضة محاط بكلوريد فضة صلب مغمور في محلول يحتوي على أيونات الكلوريد (شكل ٣-١٤). ويسمى هذا القطب بالقطب الزجاجي.



شكل (٣-١٤) : قطب الفضة/كلوريد الفضة

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

س) فيم يستعمل قطب الفضة/ كلوريد الفضة؟

يمكن استخدام قطب الفضة/كلوريد الفضة كقطب قياسي مثل الكالوميل لتعيين قيمة الجهد لأي قطب بتكوين خلية منه ومن القطب المراد حساب قيمة جهده ومن ثم تعيين قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة جهد قطب الفضة معلومة فإنه يمكن تعيين قيمة جهد القطب الآخر.

س) على ماذا تعتمد قيمة جهد قطب الفضة/ كلوريد الفضة؟

يعتمد جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة على تركيز أيون الكلوريد كما هو الحال في قطب الكالوميل (جدول ٢-٣).

جدول (٢-٣)

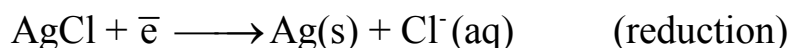
جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة	تركيز KCl
0.200 V	مشبع saturated
0.222 V	1 N

س) ما تفاعلات الأكسدة والاختزال لقطب الفضة/كلوريد الفضة؟

عندما يكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مصعداً يحدث له تفاعل الأكسدة التالي :



وعندما يكون قطب الفضة/كلوريد الفضة مهبطاً يحدث له تفاعل الاختزال التالي :

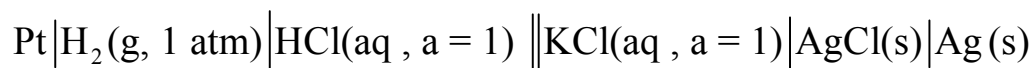


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) كيف يعين جهد قطب الفضة/كلوريد الفضة؟

يعين جهد هذا القطب بتوصيله بقطب الهيدروجين وعمل خلية من هذين القطبين :



وتفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية على النحو التالي :

$\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	تفاعل الأكسدة
$2 \times [\text{AgCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})]$	تفاعل الإختزال
$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	التفاعل الكلي

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

القطب الزجاجي وقياس الحموضة
(Glass Electrode)

- يعتبر جهاز قياس الحموضة (pH meter) من أنسب الطرق لقياس تركيز أيون الهيدروجين في المحلول.
- ويعتمد الجهاز على قياس أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في محلول مجهول وذلك بقياس فرق الجهد بين قطبين أحدهما قطب قياسي (قطب الكالوميل) والآخر القطب الزجاجي.

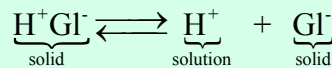
تركيب القطب الزجاجي

يتكون القطب الزجاجي من غشاء زجاجي رقيق ذو حساسية لأيون الهيدروجين (أنظر الأشكال (٣-١٥) - (٣-١٧)) ولا يسمح الغشاء الزجاجي بنفاذ أيونات الهيدروجين من المحلول.

لكن فرق تركيزي أيونات الهيدروجين بين المحلول الخارجي والمحلول داخل القطب يحدث فرقاً في جهد القطب عبر الغشاء الزجاجي. ويحدث فرق الجهد في منطقة من الغشاء الزجاجي التي تتكون من خمسة أجزاء :

محلول خارجي | طبقة جيلاتين مائي | طبقة زجاجية جافة | طبقة جيلاتين مائي | محلول داخلي

ويتكون جيلاتين الزجاج المائي من حمض السيليكا H_2SiO_4 الذي يحدث به الاتزان التالي أثناء مرور التيار :

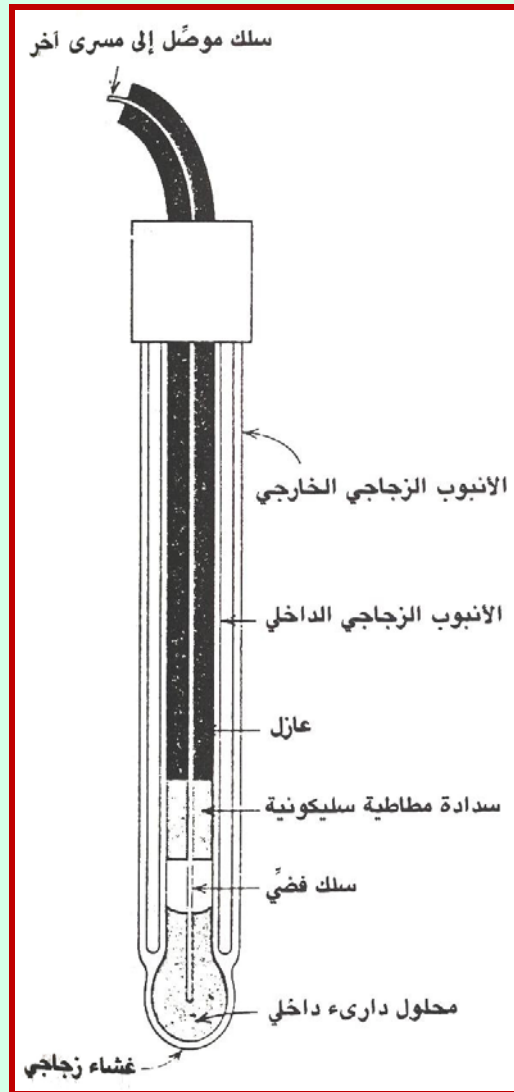


وقد يحدث تبادل لأيون العنصر القلوي في الزجاج بأيون الهيدروجين. ويمر تيار الكهرباء أثناء تحرك أيونات العنصر القلوي من اختلاف تراكيز أيونات الهيدروجين.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويمر عبر القطب الزجاجي تيار صغير جداً ينشأ من فرق الجهد الناتج على جانبي الغشاء.
- ويتحمل قطب الزجاج الاستخدام لفترة طويلة قد تمتد لعدة سنوات.
- وبمعايرة جهاز قياس الحموضة (pH) باستخدام محلول منظم له حموضة محددة يمكن بعدها قياس (pH) من قراءة مباشرة على الجهاز وبانحراف صغير لا يتعدى الخطأ فيه (± 0.01) من وحدات (pH).



شكل (٣-١٥) : قطب الزجاج.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

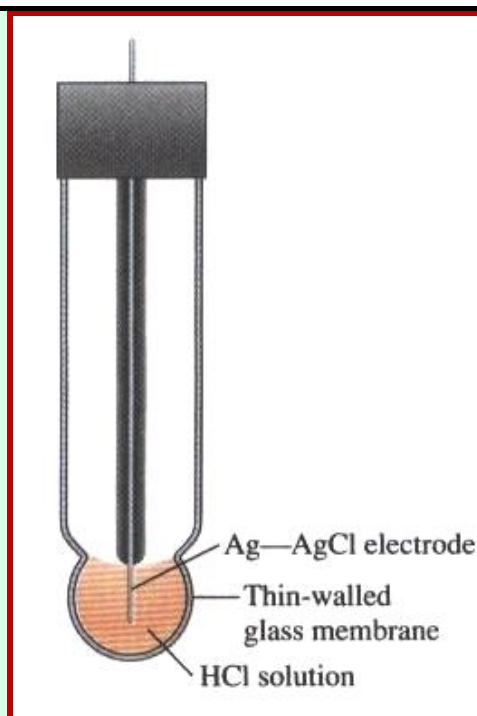


Fig. (3-16) : A glass electrode that is used in conjunction with a reference electrode in a pH meter.



Fig. (3-17) : A glass electrode consists of a silver wire coated with silver chloride that dips into a reference solution of dilute hydrochloric acid. The hydrochloric acid is separated from the test solution of unknown pH by a thin glass membrane. When a glass electrode is immersed in the test solution, its electrical potential depends linearly on the difference in the pH of the solutions on the two sides of the membrane.

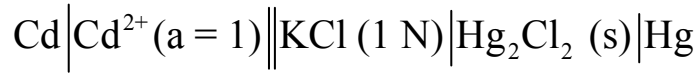
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تطبيقات حسابية على جهود الأقطاب
باستخدام الأقطاب القياسية

مثال (٢-٣)

احسب قيمة جهد قطب الكادميوم من الخلية التالية :



إذا علمت أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية تساوي (0.683 V) عند درجة حرارة (25 °C)، علماً بأن جهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.28 V).

الحل

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E_{\text{cell}}^{\circ}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = 0.28 - 0.638$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = - 0.358 \text{ V}$$

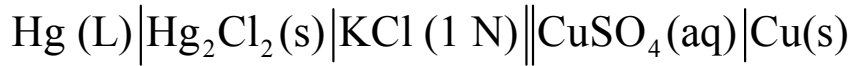
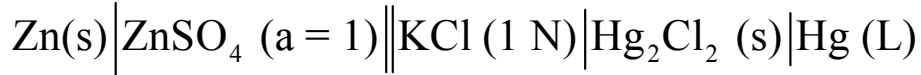
مثال (٣-٣)

للحصول على الجهد القياسي لقطب الخارصين أو النحاس نكون خلية من هذا القطب مع قطب قياسي آخر مثل الكالوميل ثم تقاس

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قيمة (e.m.f) للخلية، وحيث أن قيمة القطب القياسي معلومة فإنه يمكن قياس قيمة الجهد لقطب الخارصين أو النحاس. فإذا علمت أنه تم تكوين الخليتين التاليتين :



وإذا علمت أن :

- جهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والخارصين يساوي (1.083 V)
- وجهد الخلية المؤلفة من قطب الكالوميل والنحاس يساوي (0.018 V)،
- وجهد قطب الكالوميل القياسي يساوي (0.281 V).

فاحسب الجهد القياسي لكل من :

(أ) الخارصين (ب) النحاس.

الحل

خلية (الخالوميل – النحاس) $\text{Hg (L)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \text{KCl (1 N)} \text{CuSO}_4 (\text{aq}) \text{Cu(s)}$	خلية (الخارصين – الكالوميل) $\text{Zn(s)} \text{ZnSO}_4 (a = 1) \text{KCl (1 N)} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) \text{Hg (L)}$
$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ $\underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$ $\underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} = 0.018 + 0.281$ $\underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} = 0.299 \text{ V}$	$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$ $\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} = \underbrace{E_{\text{Cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E_{\text{cell}}^{\circ}$ $\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} = 0.281 - 1.083$ $\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} = - 0.802 \text{ V}$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٤)

عند عمل خلية مؤلفة من قطب الكالوميل وقطب الهيدروجين :

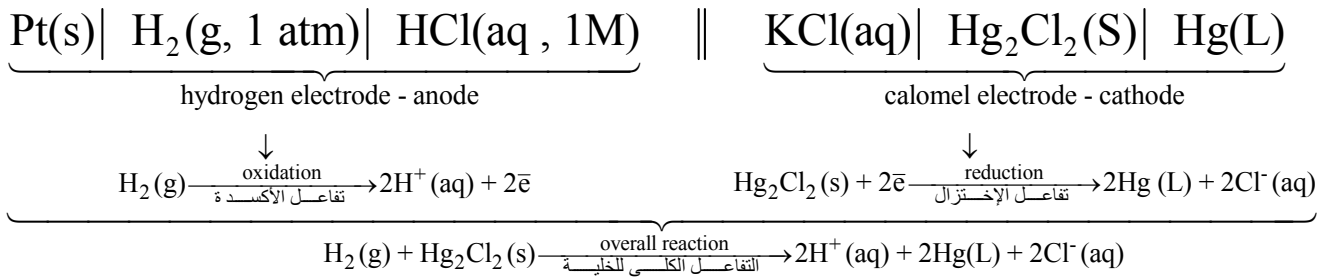


أ) حدد المصعد والمهبط

ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

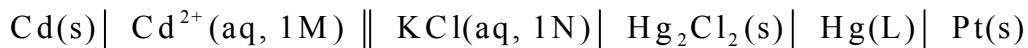
الحل

إن الكالوميل يمثل قطب المهبط (يرسم على يمين الترميز) بينما الهيدروجين يمثل قطب المصعد (يرسم على يسار الترميز).



مثال (٣-٥)

احسب جهد الإختزال لقطب الكادميوم المتصل بقطب الكالوميل ذي التركيز (1 N) حيث يكون قطبا الخلية الممثلة كما يلي :



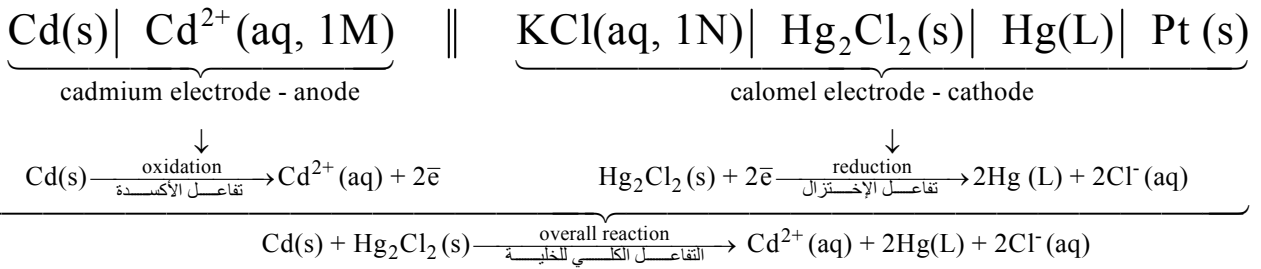
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

(ب) احسب جهد قطب الكادميوم القياسي E_{Cd}° علماً بأن جهد قطب الكالوميل العياري هو $(E_{cal}^{\circ} = 0.2676 \text{ V})$ ،وجهد الخلية عند الدرجة (298 K) هو $(E_{cell}^{\circ} = 0.6830 \text{ V})$.**الحل**

(أ)



(ب) لحساب جهد قطب الكادميوم نتبع العلاقة :

$$E_{cell}^{\circ} = E_{Cal}^{\circ} - E_{Cd}^{\circ}$$

$$E_{Cd}^{\circ} = E_{Cal}^{\circ} - E_{cell}^{\circ}$$

$$E_{Cd}^{\circ} = 0.2676 - 0.6830$$

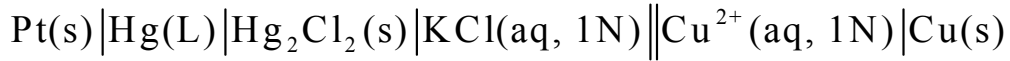
$$E_{Cd}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٦-٣)

لديك الخلية التالية المؤلفة من قطبي النحاس والكالوميل :



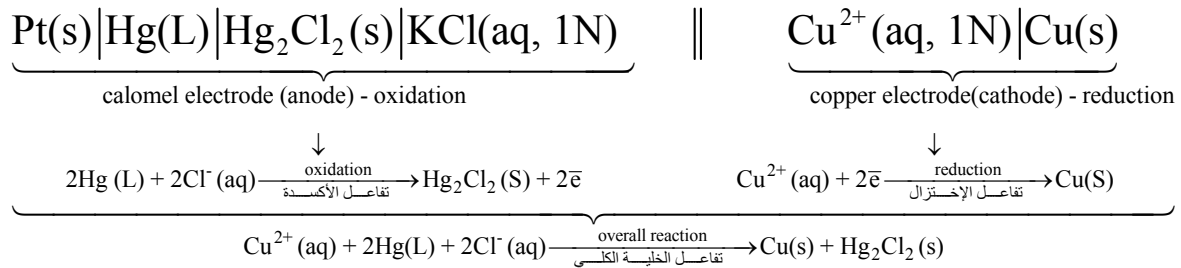
أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد قطب النحاس إذا علمت أن جهد الخلية القياسي

هو $(E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.0570\text{V})$ ، وجهد الإختزال لقطب الكالوميل

$$(E_{\text{Cal}}^{\circ} = + 0.2676 \text{ V})$$

الحل



ب) يمكن حساب جهد قطب النحاس باتباع العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Cal}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = (0.0570) + (0.2676)$$

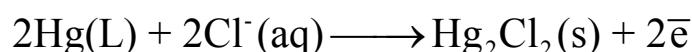
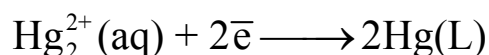
$$E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.3246 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-٣)

a) Write the chemical equation for the cell reaction resulting from the following half-reactions :

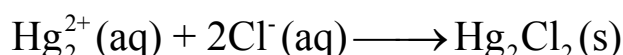
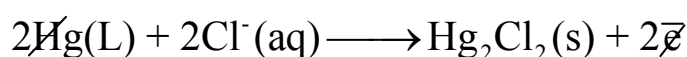
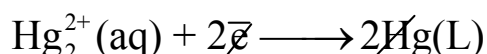


b) Write the cell diagram and draw a schematic picture of the cell and its contents, label the anode and cathode, and indicate the direction of electron flow. Assume that the cell contains a salt bridge filled with a KCl gel.

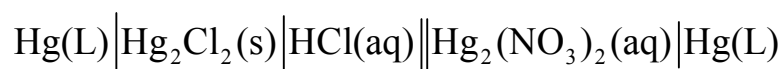
الحل

Answer :

a)

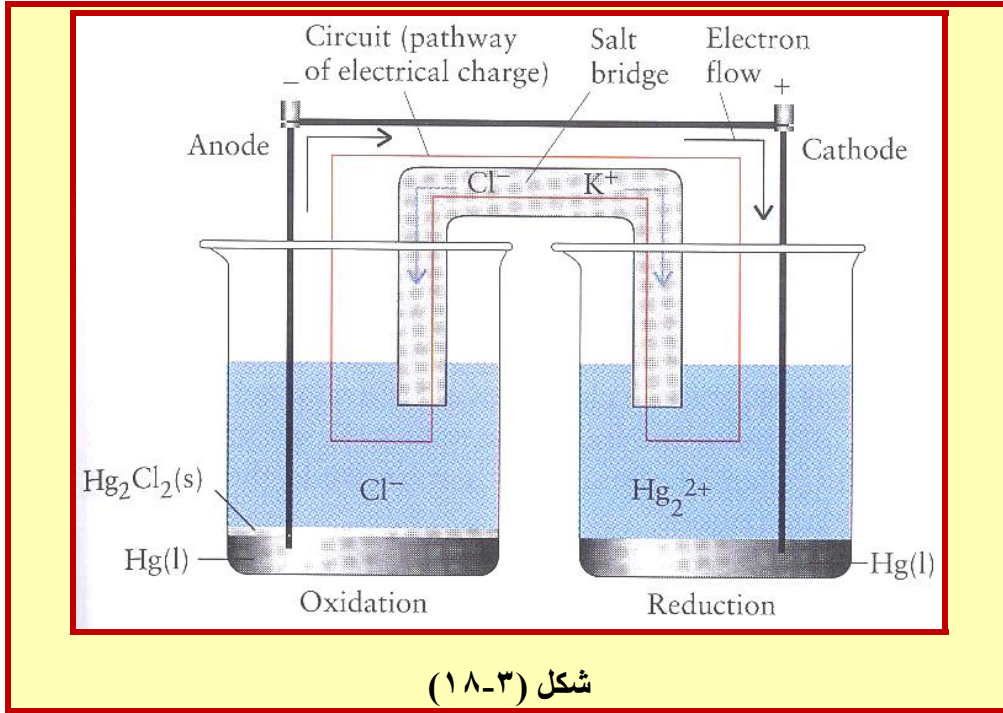


b)



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

السلسلة الكهروكيميائية

Electrochemical Series

- رتبت جهود الأقطاب القياسية والتي يرمز لها بالرمز (E°) في الجداول بناءً على التناقص في قيم جهود تفاعلات الاختزال أي التزايد في الإيجابية (أنظر جدول ٣-٣)،.
 - وعند كتابة تفاعل أكسدة فإن قيمة الجهد تساوي لما هو مكتوب في جداول الاختزال إلا أنها بعكس الإشارة.
 - وترتيب الجداول بناءً على جهود الاختزال (reduction potential) سبقه ترتيب الجداول بناءً على جهود الأكسدة (oxidation potential) وفيه ترتب الجهود بصورة معاكسة لجهود الاختزال أي يبدأ بالأقطاب الأكثر إيجابية ثم تتناقص قيمة الأكسدة.
 - وتسمى الجداول المؤلفة من جهود اختزال أو جهود أكسدة بالسلسلة الكهروكيميائية، أو سلسلة الإزاحة، أو سلسلة القوة الدافعة الكهربائية.
- ولقد اعتمدت أخيراً جداول الاختزال في مؤتمر عالمي عقد في استكهولم بحيث أن جميع الجهود التي تعطى في المسائل هي جهود اختزال.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

س) إذا أعطيت جهدي الاختزال لعنصرين فأيهما يمثل المهبط وأيهما يمثل المصعد عند وجودهما في خلية جلفانية؟

ج) إذا أعطيت عنصرين عرف جهدا اختزالهما، فإن العنصر الذي جهد اختزاله أكبر يمثل المهبط (cathode)، والعنصر الذي جهد اختزاله أصغر يمثل المصعد (anode) أي أن :

$$\left(E^{\circ}_{\text{cathode}} > E^{\circ}_{\text{anode}} \right)$$

- ولقد تم الاتفاق على أن يكون قطب الهيدروجين هو القطب المرجع، أي يتم مقارنة جهود الأقطاب مع قطب الهيدروجين،
- وقد تم الاتفاق أيضاً على أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي صفراً وذلك تسهيلاً للحسابات.
- (ويقصد بالقياسي أي في الظروف القياسية للمادة حيث الضغط للغاز يكون (1 atm) وتركيز أيونات الهيدروجين المغمور فيها البلاتين الذي يمرر عليه غاز الهيدروجين يكون مساوياً للوحدة (1 M)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة**جهود الاختزال للأقطاب وتطبيقاتها**

- **تختص الأقطاب التي تفقد إلكتروناتها بسهولة** أكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود اختزال سالبة (-).
- **وتختص الأقطاب التي تفقد إلكتروناتها بصعوبة** أكثر من قطب الهيدروجين القياسي بجهود اختزال موجبة (+).
- **ولا يتوقف جهد الاختزال على التغير الكيميائي الذي يحدث عند القطب فحسب بل يتوقف أيضاً على :**
 - درجة تركيز الأيونات المحيطة بالقطب
 - وعلى درجة الحرارة.
- وجميع جهود الاختزال في جدول السلسلة الكهروكيميائية تشير الى فعالية **أيونية مقدارها الوحدة، والى درجة حرارة (25 °C)** وأقطاب من الجوامد أو السوائل أو الغازات تحت ضغط جوي واحد.
- ولتأكيد حقيقة أن الأيونات لها وحدة فعالية تساوي الوحدة ($a = 1$) يرمز عادة لجهود الاختزال النسبية المقابلة بالرمز (E°) .
- وتختلف وحدة الفعالية عن التركيز الجزيئي الجرامي في اللتر (المولاري mol/L) **إلا أنها تقاربها في المحاليل المخففة**. ونظراً إلى أن محاليلنا المستخدمة هي محاليل مخففة لذا فإن الفعالية تساوي تقريباً المولارية لذلك سنستخدم تعبير المولارية في حساباتنا والذي يرمز له بالرمز **[]**.

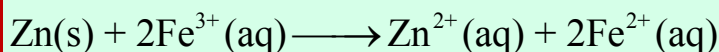
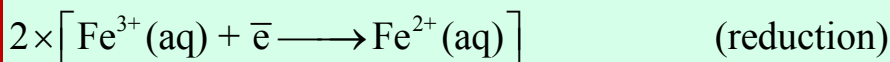
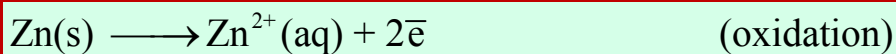
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- كلما كان وضع القطب متقدماً في جدول السلسلة الكهروكيميائية كانت **قابليته لإطلاق الإلكترونات (الأكسدة) عالية** (بفرض ترتيب قيم جهود الإختزال من القيم الأكثر سالبية الى القيم الأكثر إيجابية).
- إن قيمة جهد الاختزال لعنصر ما مقياساً للسهولة التي يفقد بها العنصر أو الأيون إلكتروناته.

مثال توضيحي :

قيمة جهد الإختزال القياسي للخارصين ($E_{Zn}^0 = -0.763 \text{ V}$) وقيمة جهد الإختزال لقطب الأكسدة والإختزال ($Pt/ Fe^{2+}, Fe^{3+}$) هي (0.771 V). وبما أن جهد اختزال الخارصين أكثر سالبية فإن الخارصين يحدث له أكسدة فيتآكل (يذوب، ينحل) ويتحول الى أيونات في المحلول، بينما أيونات الحديدك (Fe^{3+}) يحصل لها اختزال باكتساب الإلكترونات التي منحها الخارصين عند ذوبانه فتترسب على قطب البلاتين (الخامل الذي لا يشارك في تفاعل الأكسدة والإختزال **ومهمته فقط التوصيل**) وتكون التفاعلات على النحو التالي :



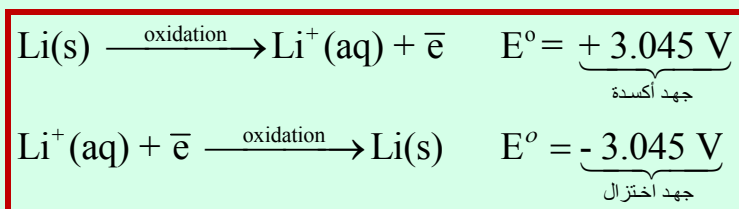
ولا تقتصر فائدة جداول الاختزال على التنبؤات الكيفية، بل تتعدها إلى الحسابات الكمية لحالة الاتزان لتفاعل الخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وتقسم الخلية الكهروكيميائية الى صنفين، خلية تحليل كهربائي وخلية جلفانية. وكلتاها تتألفان من مصعد تحدث عنده عملية الأكسدة، ومهبط تحدث عنده عملية الاختزال.
- إلا أن الخلية الجلفانية تعتبر **مصدراً للكهرباء**، بينما خلية التحليل الكهربائي يزود فيها التيار من مصدر خارجي، ويغذي الكاثود بالإلكترونات التي تسحب من الأنود.

- وجهد الاختزال لقطب **يساوي جهد الأكسدة إلا أنهما يختلفان في الإشارة.**
مثال توضيحي :

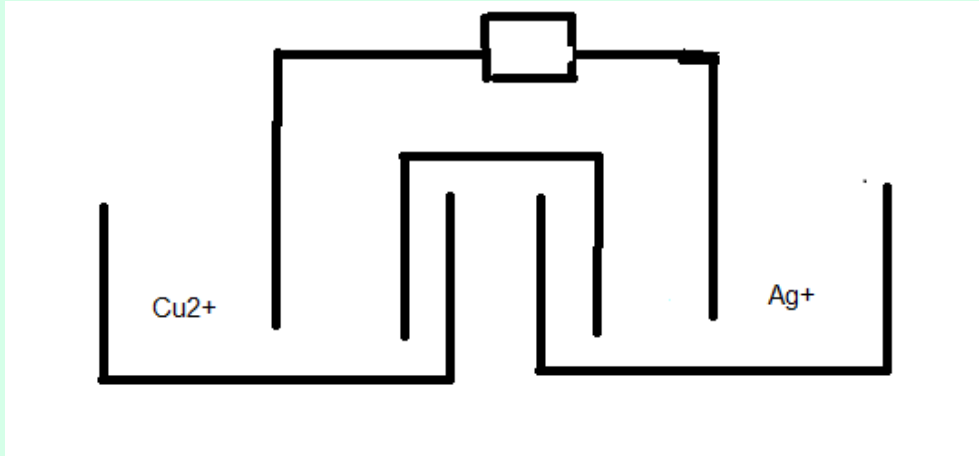


- ولقد أوصى الاتحاد الدولي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) في اجتماعه في استوكهولم (يوليو 1953) بالاحتفاظ بلفظ جهد القطب لجهود الاختزال وبناء جداول السلسلة الكهروكيميائية على أساس جهود الاختزال.
- إن أي عنصر في السلسلة الكهروكيميائية (electrochemical series) يستطيع إزاحة أي عنصر أسفل منه في السلسلة من محلوله. لأن **العنصر الأكثر سالبية عنده القدرة لتكوين أيونات موجبة في المحلول.**
- وإذا أخذنا جهود الاختزال القياسية للنحاس والفضة كمثال ($E_{\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}}^0 = 0.799 \text{ V}$) وعند تكوين خلية جلفانية منهما، نجد أن

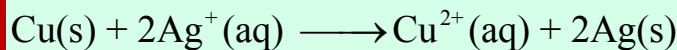
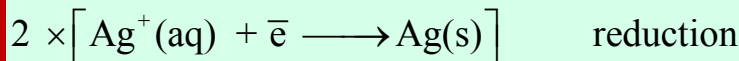
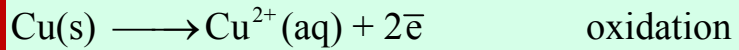
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

النحاس الصلب يطرد أيونات الفضة في المحلول والتي تترسب على هيئة ذرات متعادلة صلبة على قطب الفضة (المهبط) بينما قطب النحاس الصلب يذوب في محلوله على هيئة أيونات موجبة (كاثيودات) ويفقد الكتروناته التي تتدفق من منطقة المصعد الى منطقة المهبط عبر أسلاك التوصيل المعدنية (النحاس مثلاً).



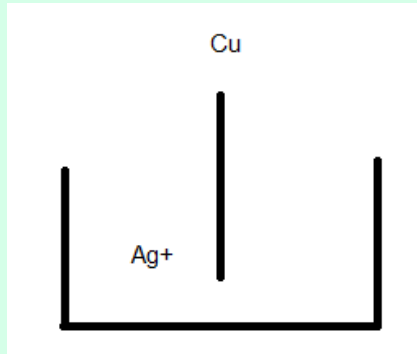
- ويمكن تمثيل التفاعلات في الخلية الجلفانية السابقة على النحو التالي :



- ويمكن أن تحدث نفس التفاعلات إذا غمسنا قطب النحاس (Cu) مباشرة في محلول أيونات الفضة (Ag^{+}) ف نجد أن أيونات الفضة تترسب على قطب النحاس، وبالمقابل يذوب النحاس في محلول أيونات الفضة ملوثاً بذلك محلول أيونات الفضة ليصبح محلولاً يحتوي على أيونات الفضة وأيونات النحاس في آن واحد.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



- من هنا فإنه من الخطورة حفظ محاليل أيونات الفضة في أوعية مصنوعة من النحاس أو في أي وعاء مصنوع من معدن له جهد اختزال أكثر سالبية مما لجهد اختزال الفضة لأنه سيحدث نفس الشيء من تلوث محلول أيونات الفضة بذلك المعدن بسبب ذوبانه فيه وترسب أيونات الفضة على سطحه.
- (س) علل : لا يصلح حفظ محلول الفضة في إناء مصنوع من الخارصين أو النحاس؟ اكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال.

إناء مصنوع من النحاس به محلول الفضة	إناء مصنوع من الخارصين به محلول الفضة
الأكسدة :	الأكسدة :
الاختزال :	الاختزال :
التفاعل الكلي :	التفاعل الكلي :

ملحوظة : السلسلة الكهروكيميائية تصلح فقط تحت الظروف القياسية :

(a = 1, T = 25 °C).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٣-٣)

جهود الإختزال القياسية لبعض الأقطاب عند 25 °C

Standard Potentials at 25 °C

Electrochemical Series (السلسلة الكهروكيميائية)

Species	Reduction half-reaction	E°, V
N ₂ /N ₃ ⁻	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{HN}_3(\text{g})$	- 3.40
N ₃ ⁻ /N ₂	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{N}_3^-$	- 3.20
N ₂ /N ₃ ⁻	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{HN}_3(\text{aq})$	- 3.09
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Li}$	- 3.045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$	- 2.925
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Rb}$	- 2.925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cs}$	- 2.923
Ra ²⁺ /Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ra}$	- 2.916
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}$	- 2.906
Sr ²⁺ /Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}$	- 2.888
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}$	- 2.866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$	- 2.714
Ac ³⁺ /Ac	$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ac}$	- 2.6
La ³⁺ /La	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{La}$	- 2.522
Ce ³⁺ /Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}$	- 2.483
Pr ³⁺ /Pr	$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Pr}$	- 2.462
Nd ³⁺ /Nd	$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Nd}$	- 2.431
Pm ³⁺ /Pm	$\text{Pm}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Pm}$	- 2.423
Sm ³⁺ /Sm	$\text{Sm}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sm}$	- 2.414
Eu ³⁺ /Eu	$\text{Eu}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Eu}$	- 2.407
Gd ³⁺ /Gd	$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Gd}$	- 2.397
Tb ³⁺ /Tb	$\text{Tb}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Tb}$	- 2.391
Y ³⁺ /Y	$\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Y}$	- 2.372

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

Species	Reduction half-reaction	E°, V
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	- 2.363
Dy ³⁺ /Dy	Dy ³⁺ + 3e ⁻ → Dy	- 2.353
Am ³⁺ /Am	Am ³⁺ + 3e ⁻ → Am	- 2.320
Ho ³⁺ /Ho	Ho ³⁺ + 3e ⁻ → Ho	- 2.319
Er ³⁺ /Er	Er ³⁺ + 3e ⁻ → Er	- 2.296
Tm ³⁺ /Tm	Tm ³⁺ + 3e ⁻ → Tm	- 2.278
Yb ³⁺ /Yb	Yb ³⁺ + 3e ⁻ → Yb	- 2.267
Lu ³⁺ /Lu	Lu ³⁺ + 3e ⁻ → Lu	- 2.255
H ₂ /H ⁻	$\frac{1}{2}$ H ₂ + e ⁻ → H ⁻	- 2.25
H ⁺ /H	H ⁺ + e ⁻ → H(g)	- 2.1065
Sc ³⁺ /Sc	Sc ³⁺ + 3e ⁻ → Sc	- 2.077
AlF ₆ ³⁻ /Al	AlF ₆ ³⁻ + 3e ⁻ → Al + 6F ⁻	- 2.069
Pu ³⁺ /Pu	Pu ³⁺ + 3e ⁻ → Pu	- 2.031
Th ⁴⁺ /Th	Th ⁴⁺ + 4e ⁻ → Th	- 1.899
Np ³⁺ /Np	Np ³⁺ + 3e ⁻ → Np	- 1.856
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ → Be	- 1.847
U ³⁺ /U	U ³⁺ + 3e ⁻ → U	- 1.789
HfO ₂ , H ⁺ /Hf	HfO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → Hf + 2H ₂ O	- 1.7
Hf ⁴⁺ /Hf	Hf ⁴⁺ + 4e ⁻ → Hf	1.70
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	- 1.662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ → Ti	- 1.628
Zr ⁴⁺ /Zr	Zr ⁴⁺ + 4e ⁻ → Zr	- 1.529
SiF ₆ ²⁻ /Si, F ⁻	SiF ₆ ²⁻ + 4e ⁻ → Si + 6F ⁻	- 1.24
Yb ³⁺ /Yb ²⁺	Yb ³⁺ + e ⁻ → Yb ²⁺	- 1.21
TiF ₆ ²⁻ /Ti, F ⁻	TiF ₆ ²⁻ + 4e ⁻ → Ti + 6F ⁻	- 1.191
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e ⁻ → V	- 1.186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	- 1.180
Sm ³⁺ /Sm ²⁺	Sm ³⁺ + e ⁻ → Sm ²⁺	- 1.15

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

Species	Reduction half-reaction	E°, V
Nb ³⁺ /Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Nb}$	- 1.099
WO ₄ ²⁻ /W	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	- 1.05
PaO ²⁺ /Pa, H ₂ O	$\text{PaO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1.0
Po/H ₂ Po	$\text{Po} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Po}$	> - 1.00
Se/Se ²⁻	$\text{Se} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Se}^{2-}$	- 0.92
TiO ²⁺ /Ti	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.882
H ₃ BO ₃ /B	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0.8698
H ₃ BO ₃ /B	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0.869
SiO ₂ /Si	$\text{SiO}_2 (\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.857
Ta ₂ O ₃ /Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0.812
OH ⁻ /H ₂	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0.809
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	- 0.7628
Zn ²⁺ /Zn(Hg)	$\text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{Hg})$	0.7627
Tl/Tl	$\text{TlI} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{I}^-$	- 0.752
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$	- 0.744
Te/H ₂ Te (aq)	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$	- 0.739
Te/H ₂ Te (g)	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	- 0.718
SbO ₂ ⁻ /Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	- 0.67
Tl, Br/Tl, Br ⁻	$\text{TlBr} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{Br}^-$	- 0.658
Nb ₂ O ₃ /Nb	$\text{Nb}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0.644
U ⁴⁺ /U ³⁺	$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{3+}$	- 0.607
As/AsH ₃	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{AsH}_3(\text{g})$	- 0.607
TlCl/Tl, Cl ⁻	$\text{TlCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	- 0.5568
Ga ³⁺ /Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ga}$	- 0.529
Sb/SbH ₃	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{SbH}_3$	- 0.510
H ₃ PO ₂ /P	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{P}(\text{white}) + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.508
H ₃ PO ₃ /H ₃ PO ₂	$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	- 0.499
S/S ²⁻	$\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$	- 0.447

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

Species	Reduction half-reaction	E°, V
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	- 0.4402
Eu ³⁺ /Eu ²⁺	Eu ³⁺ + e ⁻ → Eu ²⁺	- 0.429
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	- 0.408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	- 0.4029
Se/H ₂ Se	Se + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ Se(aq)	- 0.399
Ti ³⁺ , Ti ²⁺ /Pt	Ti ³⁺ + e ⁻ → Ti ²⁺	- 0.369
PbI ₂ /Pb	PbI ₂ + 2e ⁻ → Pb + 2I ⁻	- 0.365
Pb, PbSO ₄ /SO ₄ ²⁻	PbSO ₄ + 2e ⁻ → Pb + SO ₄ ²⁻	- 0.3588
Cd ²⁺ /Cd(Hg)	Cd ²⁺ + Hg + 2e ⁻ → Cd(Hg)	- 0.3516
PbSO ₄ /Pb(Hg)	PbSO ₄ + Hg + 2e ⁻ → Pb(Hg)	- 0.3505
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ → Tl	- 0.3363
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	- 0.277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	- 0.250
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⁻ → Mo	- 0.20
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	- 0.136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	- 0.126
Ag, AgBr/Br ⁻	AgBr + e ⁻ → Ag + Br ⁻	- 0.0713
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	Ti ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ti ³⁺	- 0.04
D ⁺ /D ₂ , Pt	D ⁺ + e ⁻ → 1/2D ₂	- 0.0034
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e ⁻ → 1/2H ₂	±0.000
Ge ²⁺ /Ge	Ge ²⁺ + 2e ⁻ → Ge	+ 0.01
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	+ 0.15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+ 0.153
Ag, AgCl/Cl ⁻	AgCl + e ⁻ → Ag + Cl ⁻	+ 0.2224
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Hg + 2Cl ⁻	+ 0.2678
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+ 0.337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ³⁻	+ 0.36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → 2OH ⁻	+ 0.401

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

Species	Reduction half-reaction	E°, V
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0.521
$\text{I}^-/\text{I}_2, \text{Pt}$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	+ 0.5355
Te^{4+}/Te	$\text{Te}^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow \text{Te}$	+ 0.56
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0.564
Rh^{2+}/Rh	$\text{Rh}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Rh}$	+ 0.60
O/O^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0.68
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0.788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}$	+ 0.7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg}$	+ 0.854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+/\text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg}^+$	+ 0.91
$\text{N}^{5+}/\text{N}^{2+}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pd}$	+ 0.987
$\text{Br}^-/\text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1.0652
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pt}$	+ 1.2
O/O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ti}^+$	+ 1.25
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1.3595
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+/\text{Pt}$	$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Au}^+$	+ 1.402
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.455
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \longrightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1.47
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1.51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

Species	Reduction half-reaction	E°, V
Cl ⁺ /Cl	2HOCl + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ₂ + H ₂ O	+ 1.63
SO ₄ ²⁻ , H ⁺ /PbSO ₄ , PbO ₂ , Pb	PbO ₂ + SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → PbSO ₄ + 2H ₂ O	+ 1.682
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ → Au	+ 1.691
O ⁻¹ /O ⁻² /Pt	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	+ 1.776
Co ³⁺ , Co ²⁺ /Pt	Co ³⁺ + e ⁻ → Co ²⁺	+ 1.808
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	+ 2.00
O/O ²⁻	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	+ 2.07
H ⁻ /H ₂ , Pt	H ₂ (g) + 2e ⁻ → 2H ⁻ (aq)	+ 2.2
Hg ₂ Cl ₂ /Hg, Cl ⁻	Hg ₂ Cl ₂ (s) + 2e ⁻ → 2Hg(L) + 2Cl ⁻ (aq)	+ 2.27
F ⁻ /F ₂ , Pt	F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻ (aq)	+ 2.87

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ملحوظات هامة على السلسلة الكهروكيميائية

(١)	<p>كلما نقصت جهود الاختزال القياسية للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للأكسدة أعلى من قابليتها للاختزال (تزداد قدرتها كعوامل اختزال)، ومن جدول السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٣-٣) فإن أقوى العوامل المختزلة (أسهل العناصر أكسدة) هو الليثيوم (Li) حيث جهد اختزاله يساوي $(E_{Li}^{\circ} = - 3.045)$.</p>
(٢)	<p>كلما قلت قيمة جهد الاختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مختزل</p>
(٣)	<p>كلما زادت قيم جهود الاختزال للأقطاب كلما كانت قابلية المادة للاختزال أعلى من قابليتها للأكسدة (تزداد قدرتها كعوامل أكسدة). وأقوى العوامل المؤكسدة (أسهل العناصر اختزالاً) هو الفلور (F_2) حيث جهد اختزاله يساوي $(E_{F_2}^{\circ} = + 2.87)$.</p> <p>كلما زاد قيمة جهد الاختزال كلما زادت قوة المادة كعامل مؤكسد</p>
(٤)	<p>في أي نظام (خلية كهروكيميائية) يحتوي على قطبين، فإن القطب ذو جهد الاختزال الأكبر يمثل المهبط، ويمثل إلى جهة اليمين في هندسة الخلية، بينما القطب ذو جهد الاختزال الأصغر فيمثل المصعد، ويمثل إلى الجهة اليسار.</p>

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

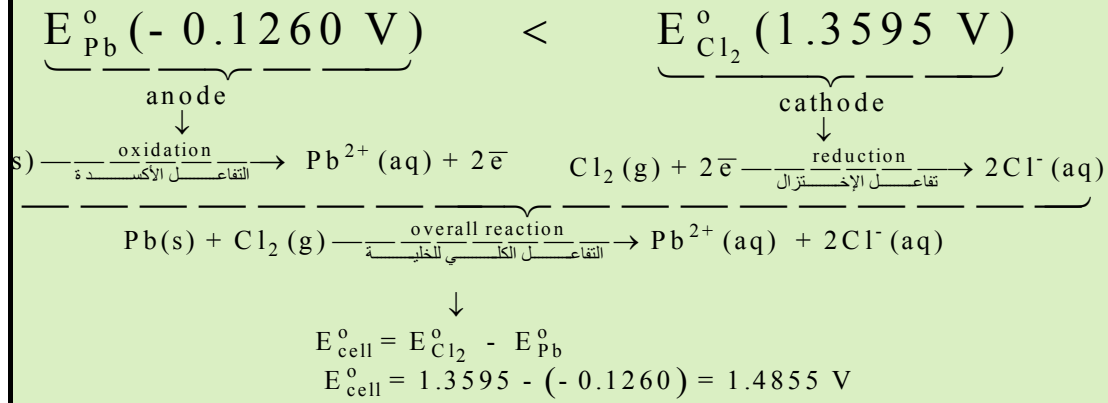
يحدد القطب الذي يحدث له أكسدة والذي يحدث له اختزال من خلال قيم جهود الاختزال وفقاً للعلاقة التالية :

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} > E_{\text{anode}}^{\circ}$$

فلو كان لدينا قطبا الرصاص والكلور، وكانت جهودهما الاختزالية :

$$\left(E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.3595 \text{ V}, E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0.1260 \text{ V} \right)$$

فلاحظ أن :



إذا كانت قيمة جهد الاختزال للقطب بالموجب فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) **يصبح هذا القطب سهل الاختزال** (إذا كان على صورة أيونات) و**صعب التأكسد** (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أقل نشاطاً من الهيدروجين، أي لا يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية، والشكل (٣-٩) يوضح ذلك.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

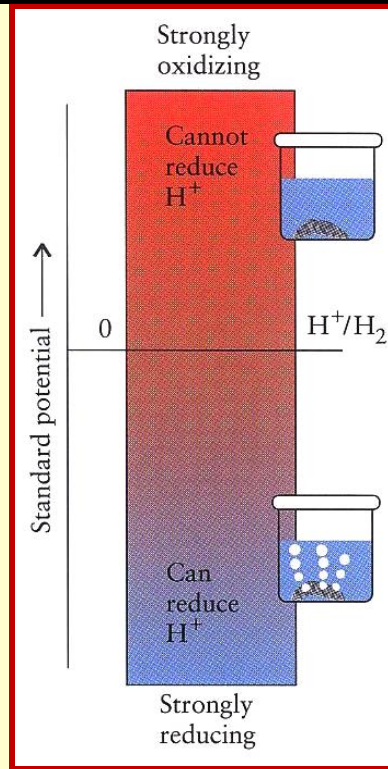


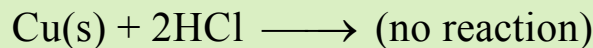
Fig. (3-19) : The significance of standard potentials. Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

مثال توضيحي

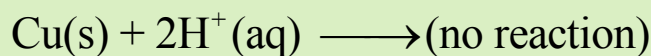
على سبيل المثال النحاس الذي جهد اختزاله $(E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.337 \text{ V})$ لا

يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات

هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :



أو



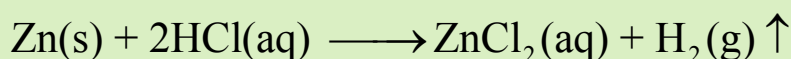
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

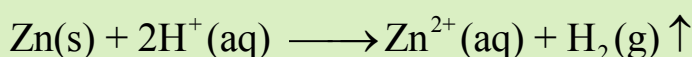
إذا كانت قيمة جهد الاختزال للقطب بالسالب (أصغر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) يصبح صعب الإختزال (إذا كانت على صورة أيونات) وسهل التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أكثر نشاطاً من الهيدروجين، أي يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية.

مثال توضيحي

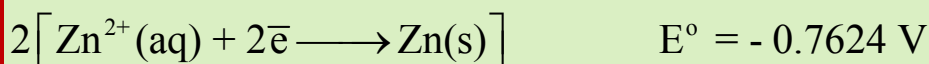
على سبيل المثال الخارصين (الزنك Zn) الذي جهد اختزاله ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7624 \text{ V}$) يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال الخارصين أصغر من الصفر :



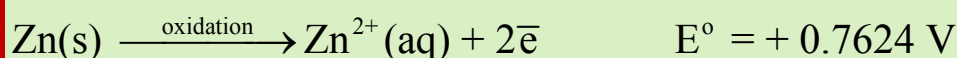
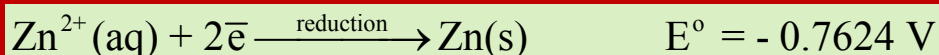
أو



إذا ضربت المعادلة في معامل ما فإن جهد الاختزال لا يتغير :



يختلف جهد الأكسدة عن جهد الاختزال في الإشارة فقط :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

<p>الفرق بين جهد المهبط القياسي وجهد المصعد القياسي يعبر عن جهد الخلية. <u>جهد الخلية هو مقياس لقدرة الخلية على القيام بجهد كهربائي، أو هو مقياس لقدرة المواد المتفاعلة على التفاعل عند الشروط القياسية.</u></p>	(١٠)
<p><u>الشروط القياسية هي :</u></p> <p>أ) تركيز المحلول الوحدة</p> <p>ب) درجة الحرارة (25 °C)</p> <p>ج) ضغط الغازات (1 atm)</p>	(١١)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

العوامل المؤثرة في جهد الخلية

هناك عدة عوامل تؤثر على قيمة جهد الخلية ومنها :

(أ)	تراكيز الأيونات في نصفي الخلية.
(ب)	الضغط الجزئي للغاز المشارك في تفاعلات الخلية.
(ج)	درجة الحرارة.

وعند الظروف الغير قياسية فإن جهد الخلية يحسب وفقاً لمعادلة نيرنست التالية :

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^0}_{E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

حيث أن :

 E_{cell} : جهد الخلية في غير الظروف القياسية. E_{cell}^0 : جهد الخلية القياسي.R : ثابت الغازات العام ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$)T : درجة الحرارة المطلقة بالكالفن ($K = ^\circ\text{C} + 273$)

z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل (سواء تفاعل أكسدة أو

اختزال أو تفاعل كلي بعد توحيد المعاملات في معادلتَي الأكسدة والاختزال).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

F : ثابت فاراداي ($1 F = 96500$)

Q : رائز التفاعل وهو عبارة عن النسبة بين حاصل ضرب تراكيز النواتج الأيونية و حاصل ضرب تركيز المتفاعلات الأيونية.

ln : اللوغاريتم الطبيعي (ويكافئ بقية اللوغاريتم العشري $ln = 2.303 \log_{10}$).

وستدرس هذه العلاقة وتطبيقاتها في موضع آخر من هذا الكتاب إن شاء الله تعالى (الفصل الرابع).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

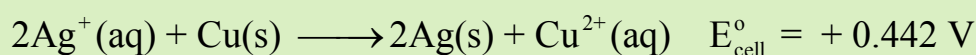
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

دلالة قيمة جهد الخلية

تدل قيمة جهد الخلية على قابلية المواد المتفاعلة لتكوين مواد ناتجة

(١) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالموجب ($E_{\text{cell}} = +$) فإن التفاعل يكون

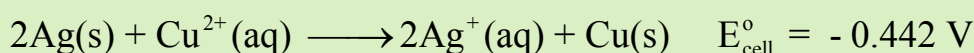
تلقائياً (spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليسار الى اليمين، أي يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة كما في المعادلة التالية :

(٢) إذا كانت قيمة جهد الخلية بالسالب ($E_{\text{cell}} = -$) فإن التفاعل يكون غير

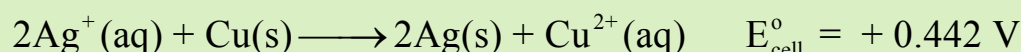
تلقائي (non spontaneous) أي أن اتجاه الإلكترونات يكون من اليمين الى اليسار، أي يحدث التفاعل عكس ما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة بالمسألة.

مثال توضيحي

لديك التفاعل التالي :



فهذا التفاعل غير تلقائي لأن قيمة جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكسه أي :



ونلاحظ أنه عند عكس التفاعل فإن قيمة جهد التفاعل تعكس.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٨)

لديك الخلية التالية :

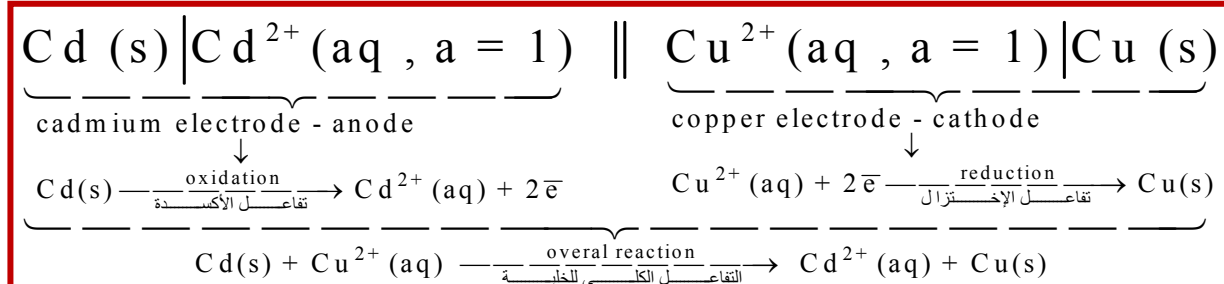


عند درجة حرارة (298 K)، فإذا علمت أن جهود الاختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

أكتب تفاعل الخلية واحسب جهدها.

الحل :



ولحساب جهد الخلية نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Cd}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.337) - (- 0.4029)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

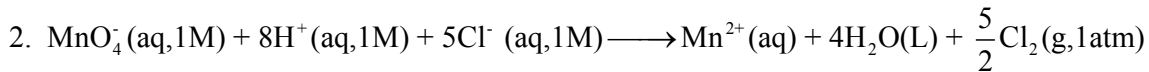
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩-٣)

لديك الجهود الإختزالية القياسية التالية :

$$\left(E^{\circ}_{I_2/2I^-} = 0.5360 \text{ V}, E^{\circ}_{Cl_2/2Cl^-} = 1.3595 \text{ V}, E^{\circ}_{MnO_4^{2-}} = 1.5200 \text{ V} \right)$$

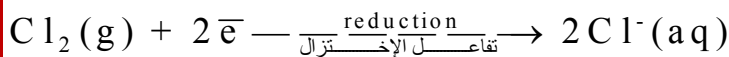
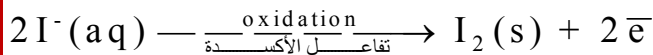
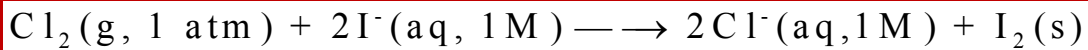
أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال من معادلة التفاعل الكلي للتفاعلين
(١، ٢) التاليين :



ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

بالنسبة للمعادلة (١) :



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}}$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{Cl_2} - E^{\circ}_{I_2}$$

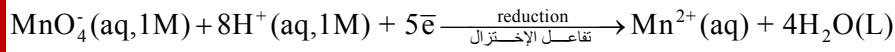
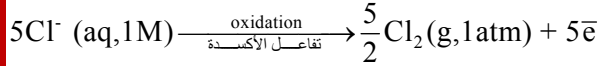
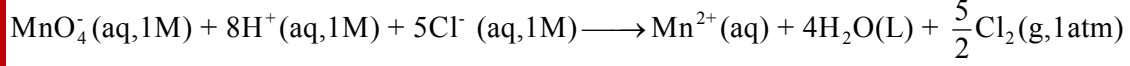
$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 1.3595 - 0.5360$$

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = 0.8235 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما المعادلة (٢) :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{MnO}_4^-}^{\circ} - E_{\text{Cl}_2}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.5200 - 1.3595$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.1605 \text{ V}$$

ملحوظة

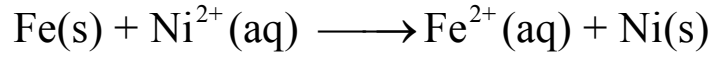
- عندما يكون لدينا معادلة فإننا نحدد قطب المصعد أو المهبط بناءً على المعادلة وليس على قيم جهود الاختزال المعطاة.
- وقد توافق المعادلة نفس دلالات قيم جهود الاختزال القياسية وقد تخالفها.
- وعند موافقتها لها فإن جهد الخلية تكون قيمته بالموجب ويوصف التفاعل بأنه تلقائي الحدوث.
- أما عندما يكون جهد الخلية بالسالب فيوصف التفاعل المعطى بأنه غير تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٠)

أرسم الخلية الكهروكيميائية التي يحدث فيها التفاعل التالي :



ثم بين:

(أ) المصعد والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات على الرسم.

(ب) التفاعلات الحادثة على كل قطب.

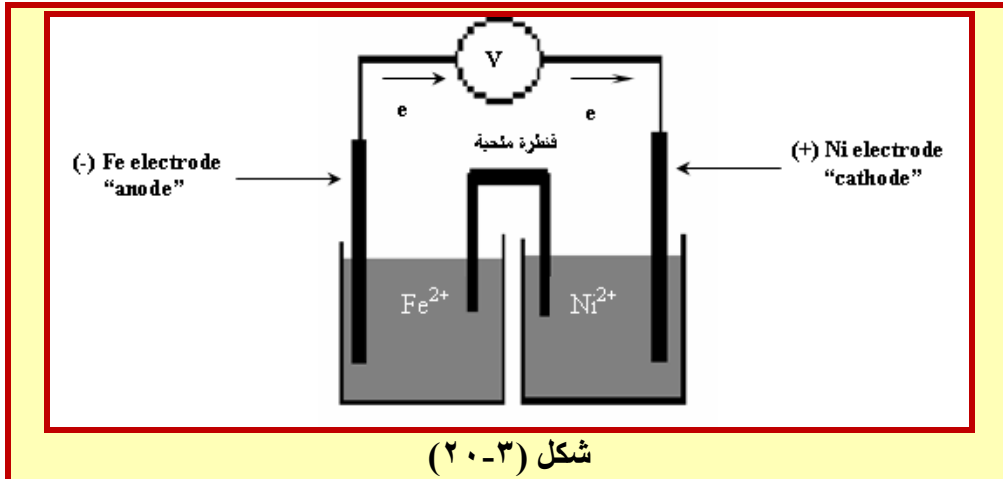
(ج) الجهد القياسي للخلية علماً بأن جهد الإختزال القياسي :

$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250 \text{ V})$$

(د) هل التفاعل تلقائي أم لا؟ ولماذا؟

الحل

(أ) التصميم (الرسم) الهندسي للخلية الكهروكيميائية (شكل ٣-٢٠) :



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

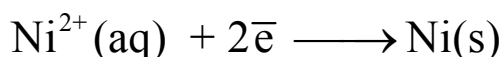
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

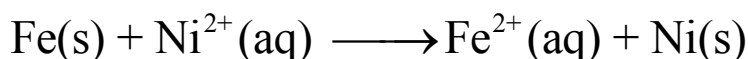
(١) عند قطب المصعد (الحديد) يحدث تفاعل الأكسدة :



(٢) عند قطب المهبط (النكل) يحدث تفاعل الإختزال :



(٣) التفاعل الكلي للخلية السابقة :



ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.25 - (-0.44) = +0.19 \text{ V}$$

د) تفاعل الخلية تلقائي، لأن جهد الخلية بالموجب (+ 0.19 V)

مثال (١١-٣)

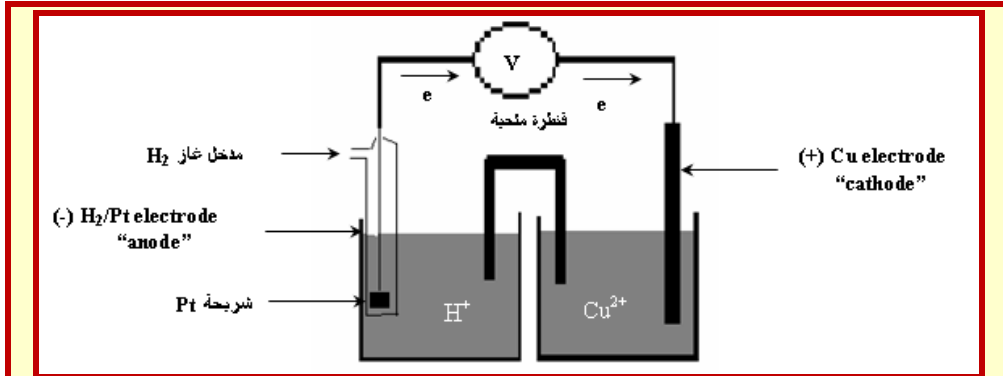
أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب النحاس (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للنحاس هو $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V})$ ، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

الأشكال ((٢١-٣) – ((٢٦-٣)) تمثل تصميماً لخلية كهروكيميائية مؤلفة من قطبي الهيدروجين والنحاس.



شكل (٢١-٣) : خلية كهروكيميائية (جلفانية) تتألف من قطبي النحاس والهيدروجين.

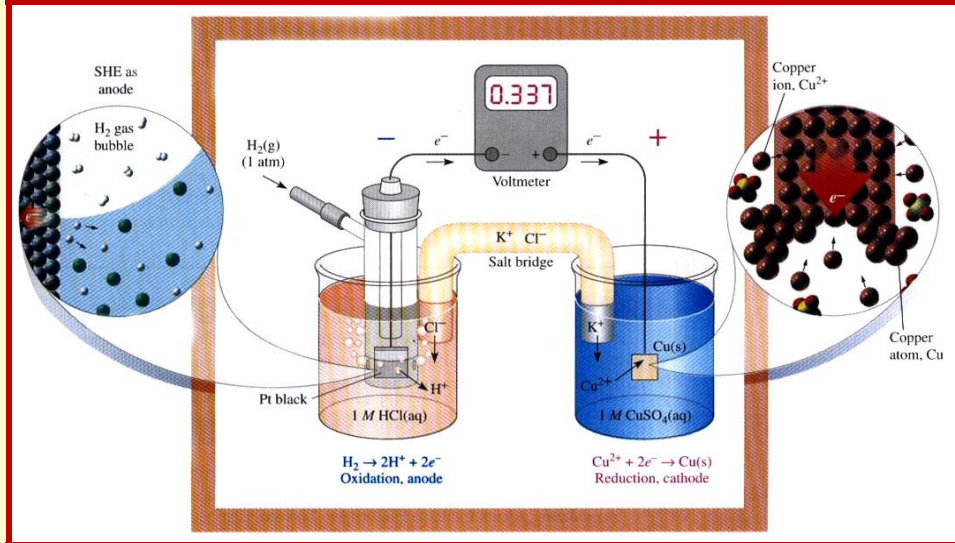
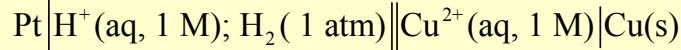


Fig. (3-22) : The standard copper-SHE cell :



In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

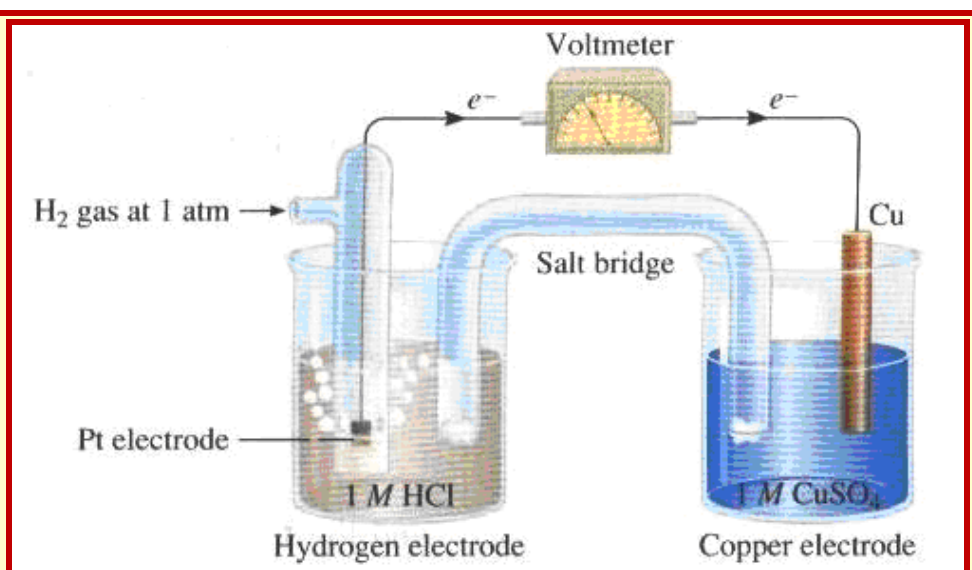


Fig. (3-23) : A cell consisting of a copper electrode and a hydrogen electrode. This cell is operating under standard-state conditions. SHE acts as anode.

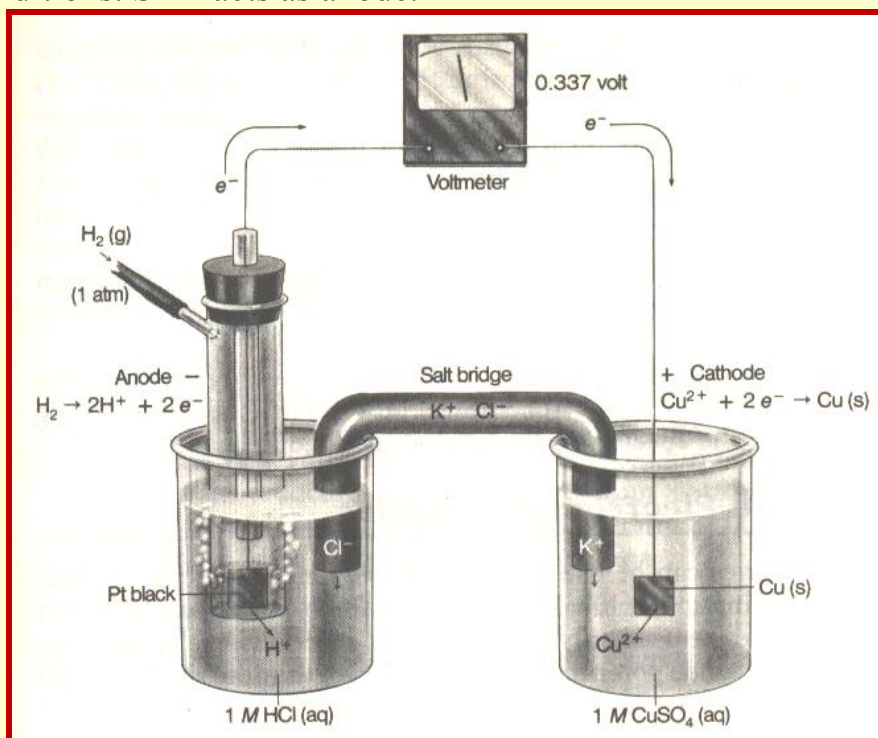


Fig. (3-24 : The standard Cu/SHE cell

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

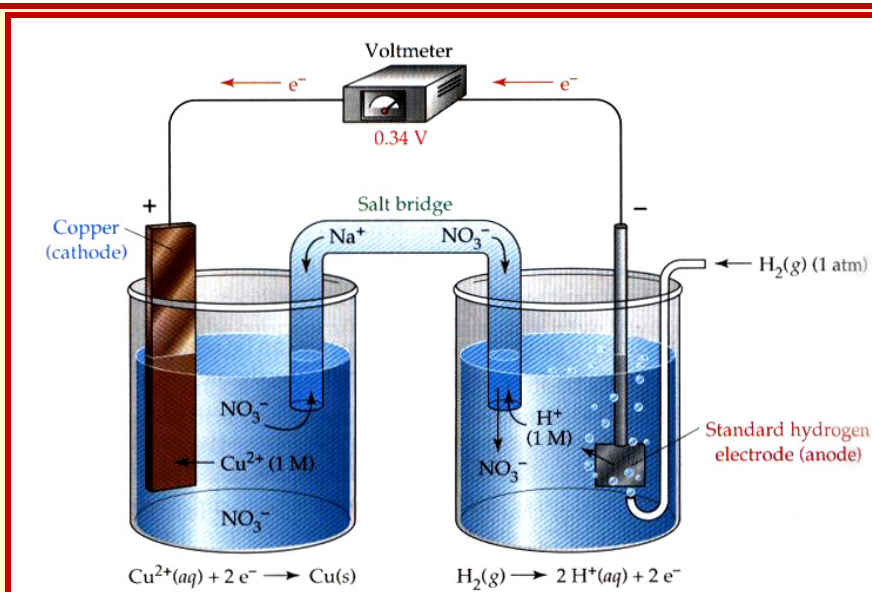


Fig. (3-25) : A galvanic cell consisting of a $\text{Cu}^{2+}(1\text{ M})/\text{Cu}$ half-cell and a standard hydrogen electrode (S.H.E). The S.H.E. is a piece of platinum foil that is in contact with bubbles of $\text{H}_2(\text{g})$ at 1 atm pressure and with $\text{H}^+(\text{aq})$ at 1 M concentration. Electrons flow from the S.H.E. (anode) to the copper cathode. The measured standard cell potential at 25°C is 0.34 V.

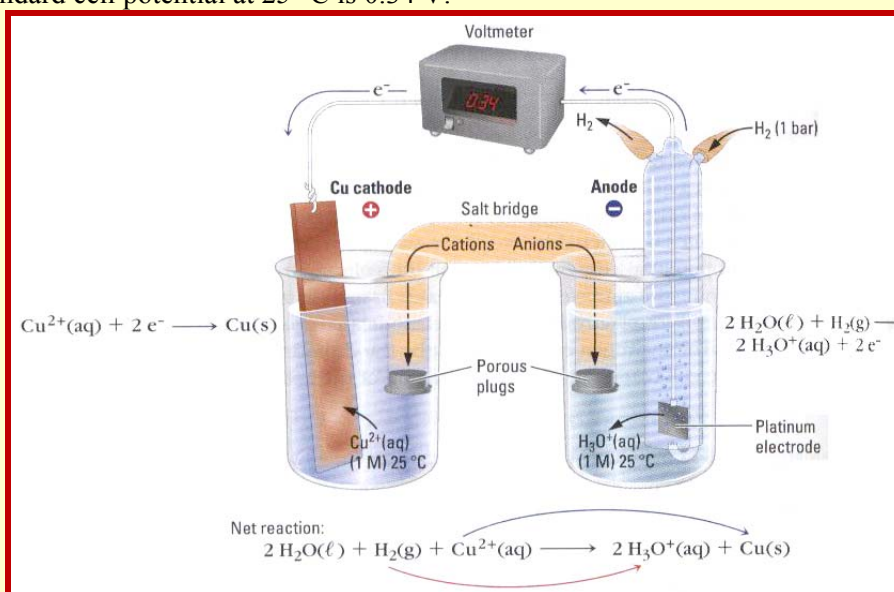


Fig. (3-26) : An electrochemical cell using the Cu^{2+}/Cu half-cell and the standard hydrogen electrode. A voltage of + 0.34 V is produced. In this cell, Cu^{2+} ions are reduced to form Cu metal, and H_2 is oxidized at the standard hydrogen electrode. The reaction at the standard hydrogen electrode (anode) is :

$$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$$

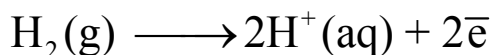
Cathodic half-cell reaction is : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

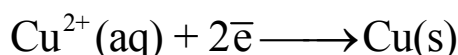
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

التفاعلات الحادثة عند الأقطاب :

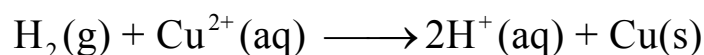
عند المصعد (قطب الهيدروجين) :



عند المهبط (قطب النحاس) :



التفاعل الكلي للخلية :



حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{H}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (0.000) = 0.34 \text{ V}$$

مثال (٣-١٢)

أرسم نموذجاً لخلية كهروكيميائية (جلفانية) مكونة من قطب الخارصين (II)، ومن غاز الهيدروجين في محلول حمض الكبريت، فإذا كان جهد الإختزال القياسي للخارصين هو $(E_{\text{Cu}}^{\circ} = - 0.7642 \text{ V})$ ، فاكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب في الظروف القياسية. واحسب الجهد القياسي للخلية.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

الأشكال ((٢٧-٣) – ((٣٠-٣) تمثل تصميماً هندسياً لخلية تتألف من قطبي الخارصين والهيدروجين.

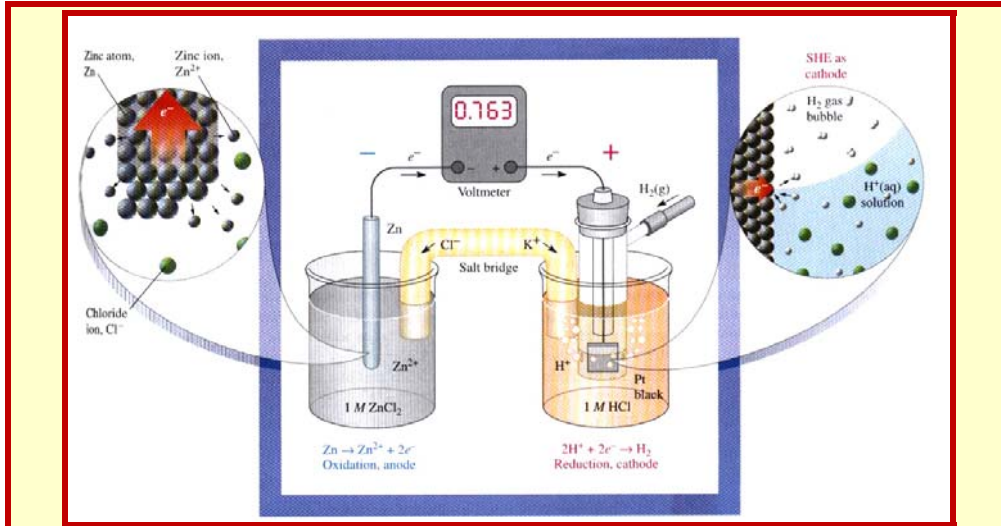


Fig. (3-27) : The $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{H}^{+}(\text{aq}, 1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$ in which the following net reaction occurs. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

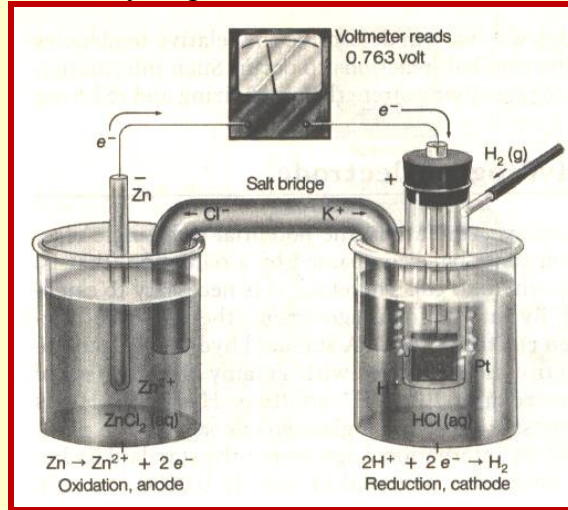


Fig. (3-28) : The $\text{Zn/Zn}^{2+} (1.0\text{ M}) // \text{H}^{+}(1.0\text{ M}), \text{H}_2 (1\text{ atm})/\text{Pt}$ cell in which the reaction $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

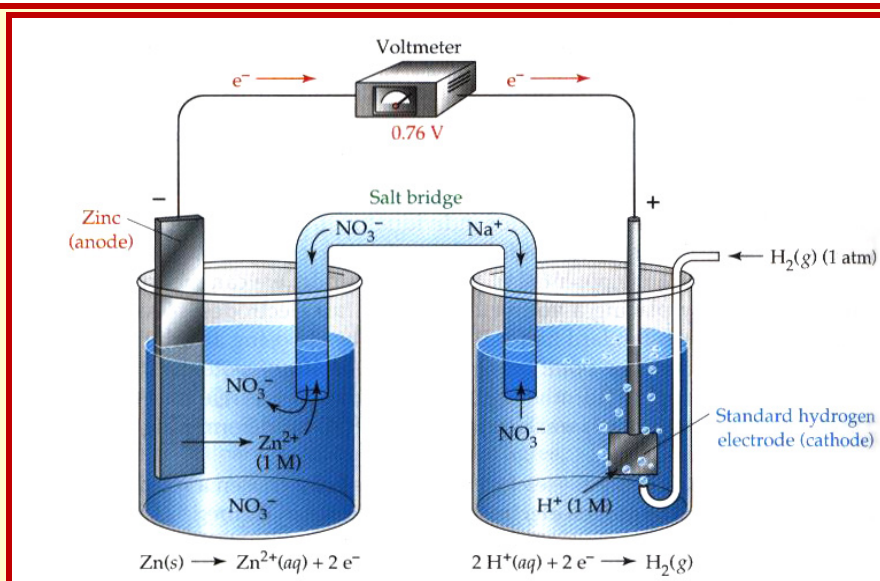


Fig. (3-29) : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn^{2+} (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

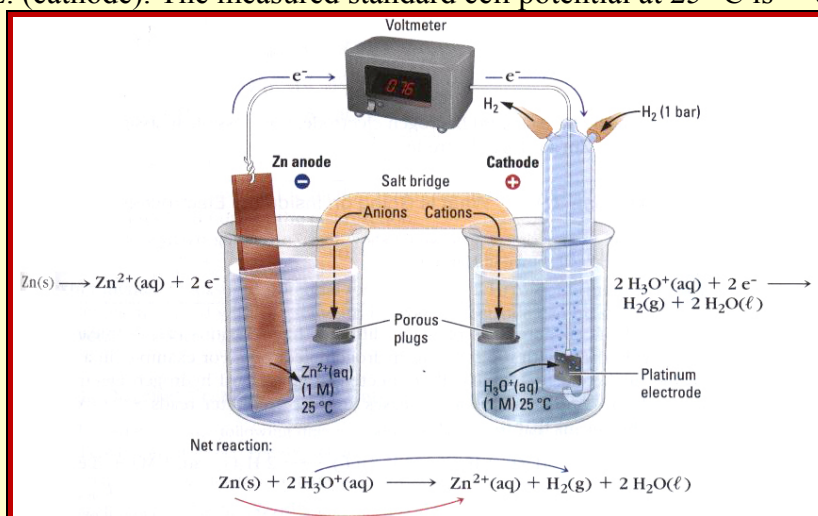
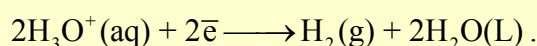


Fig. (3-30) : An electrochemical cell using a $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ half-cell and a standard hydrogen electrode. In this cell, the zinc electrode is the anode and the standard hydrogen electrode is the cathode. The cell voltage is + 0.76 V. Zinc is the reducing agent and is oxidizing to Zn^{2+} ; H_3O^+ is the oxidizing agent and is reduced to H_2 . In the standard hydrogen electrode, reaction occurs only where the three phases-gas, solution, and solid electrode- are in contact. The platinum electrode does not undergo any chemical change, and in the cell pictured here the cathodic half-cell reaction is :



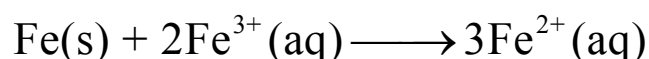
The anodic half-cell reaction is : $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٣)

Design a galvanic cell that uses the redox reaction :



Identify the anode and cathode half-reactions, and sketch the experimental setup. Label the anode and cathode, indicate the direction of electron and ion flow, and identify the sign of each electrode.

الحل

Anode (oxidation)	$\text{Fe(s)} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{\text{e}}$
Cathode (reduction)	$2 \times [\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \bar{\text{e}} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})]$

Overall cell reaction	$\text{Fe(s)} + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \longrightarrow 3\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

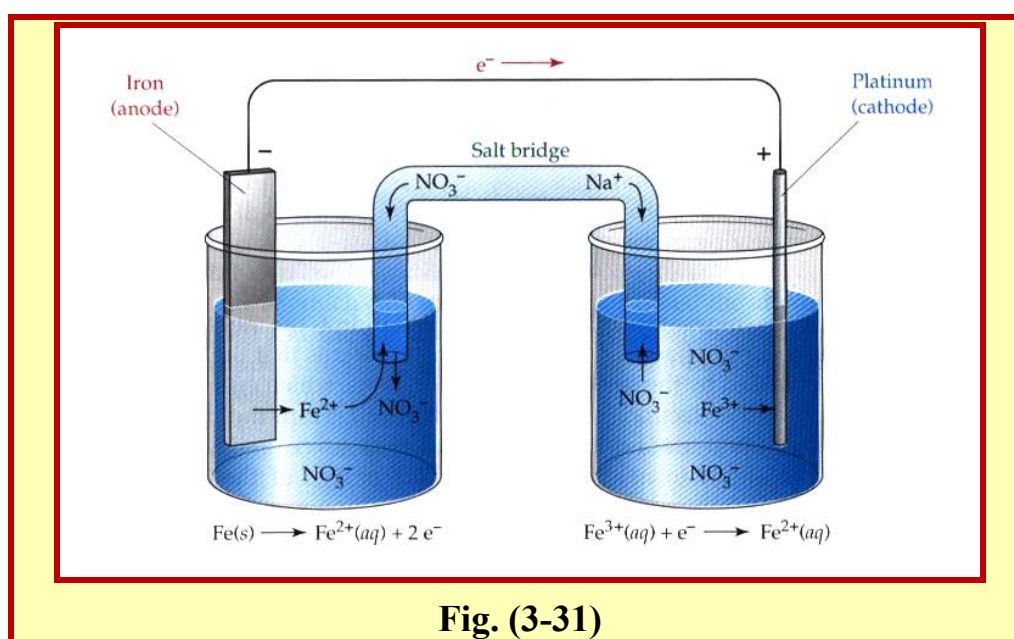


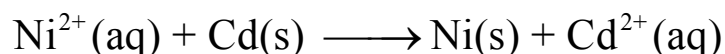
Fig. (3-31)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٤)

A simple voltaic cell is assembled with Ni(s) and Ni(NO₃)₂(aq) in one compartment and Cd(s) and Cd(NO₃)₂(aq) in the other compartment. An external wire connects the two electrodes, and a salt bridge containing NaNO₃ connects the two solutions. The overall reaction is :



- What is the reaction at the anode/
- What is the reaction at the cathode?
- What are the directions of electron flow in the external wire and of ion flow in the salt bridge? Complete the cell diagram by indicating the anode, the cathode, and the directions of electron flow and ion flow.

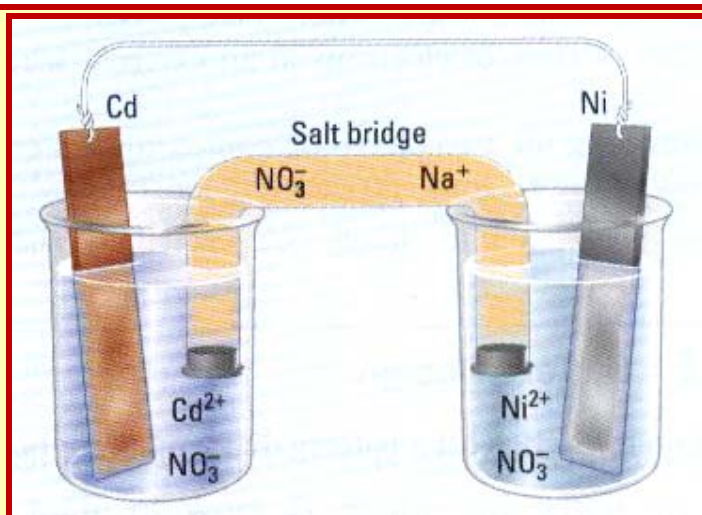


Fig. (3-32)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

- a) Anode : $\text{Cd(s)} \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ (oxidation)
b) Cathode : $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni(s)}$ (reduction)
c) The completed voltaic cell is shown below (Fig. (3-33))

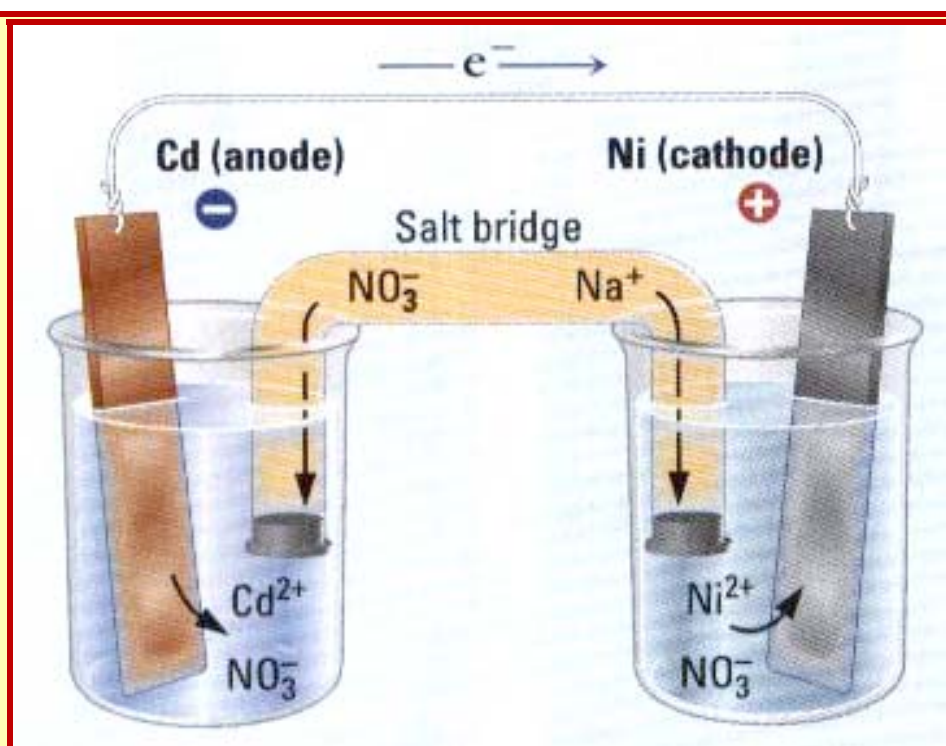


Fig. (3-33)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١٥-٣)

The cell illustrated in the following drawing (Fig. (3-34)) generates a potential of ($E^\circ = 0.51 \text{ V}$) under standard conditions at 25°C .

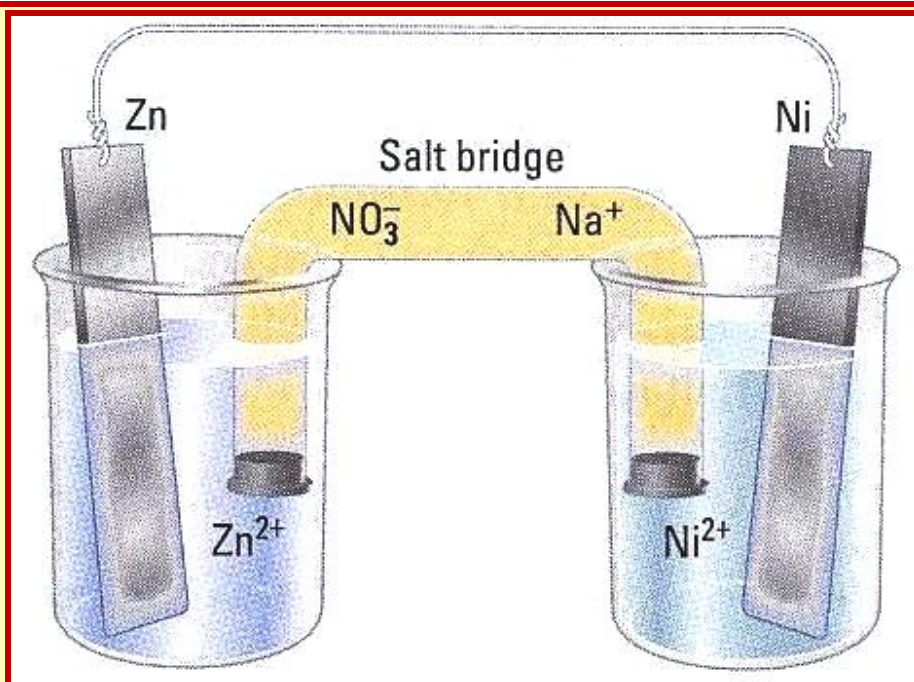
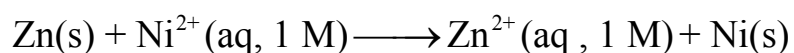


Fig. (3-34)

The net cell reaction is :



The half-cell potential for $\text{Zn(s)}/\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$ is (-0.76 V).

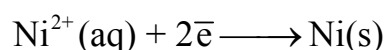
a) Determine which electrode is the anode and which is the cathode.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

b) Show the direction of electron flow outside the cell, and complete the cell diagram.

c) Calculate the standard potential for the half-cell

**الحل**

a) Zinc is the anode; nickel is the cathode.

b) The cell diagram is shown in the drawing below (Fig. (3-35)).

c) -0.25 V

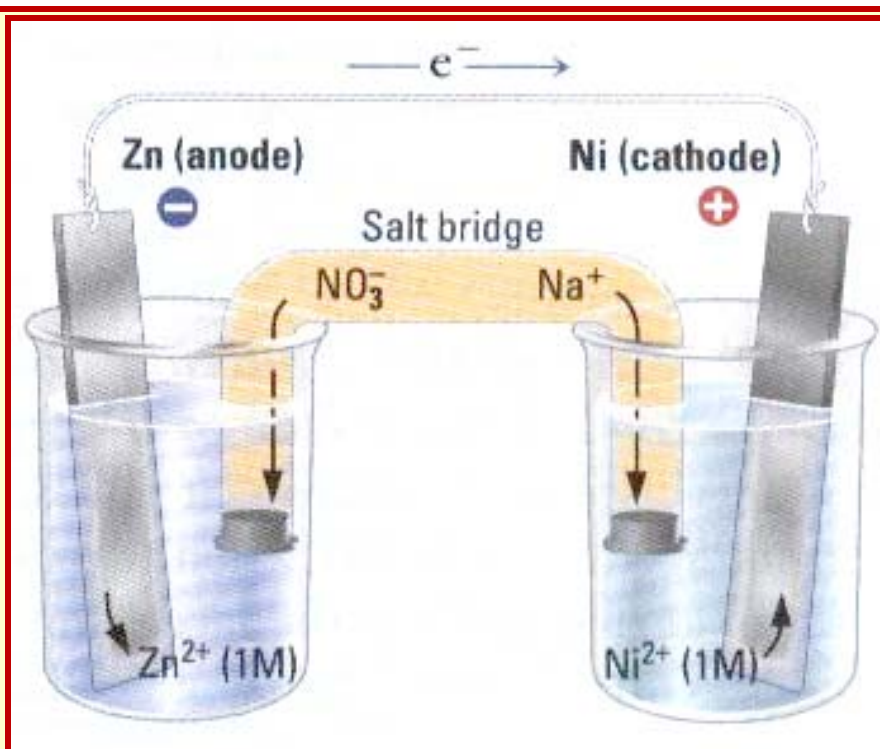


Fig. (3-35)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٦)

Consider the following galvanic cell (Fig (3-36)) :

- Complete the drawing by adding any components essential for a functioning cell.
- Label the anode and cathode, and indicate the direction of ion flow.
- Write a balanced equation for the cell reaction.
- Write the shorthand notation for the cell.

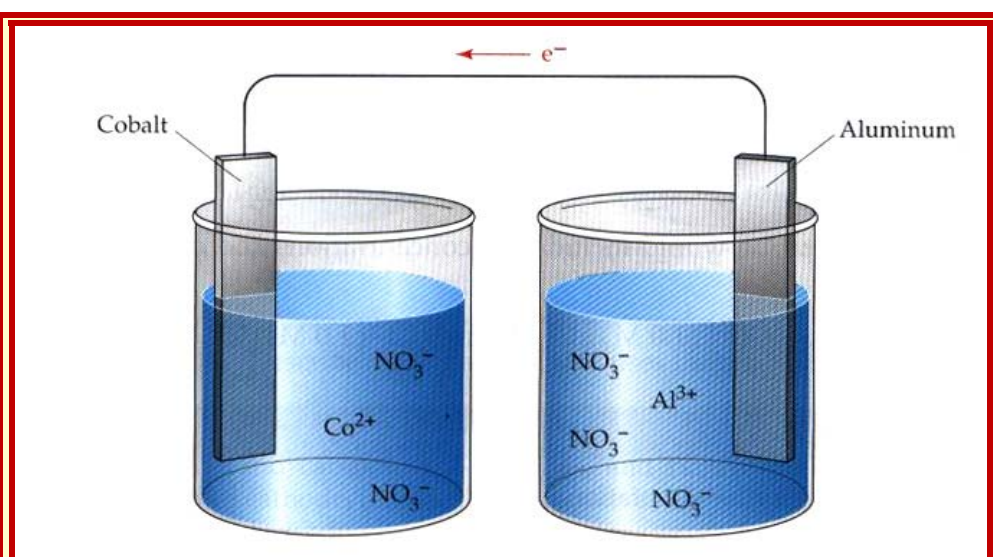


Fig. (3-36)

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٧)

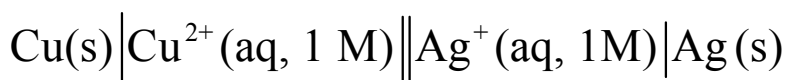
لديك خلية مؤلفة من قطبي الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والتي لها جهود اختزال قياسية :

$$\left(E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0.799 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0.337 \text{ V} \right)$$

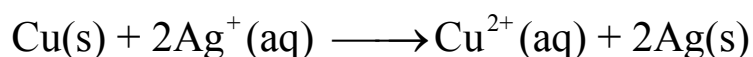
مثل الخلية بطريقة الترميز والتصميم مبيناً تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي للخلية.

الحل

يمكن تمثيل الخلية بالترميز التالي :



والتفاعل الكلي لها :



ويمكن تصميم الخلية هندسياً كما في الشكل
(٣-٣٧).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

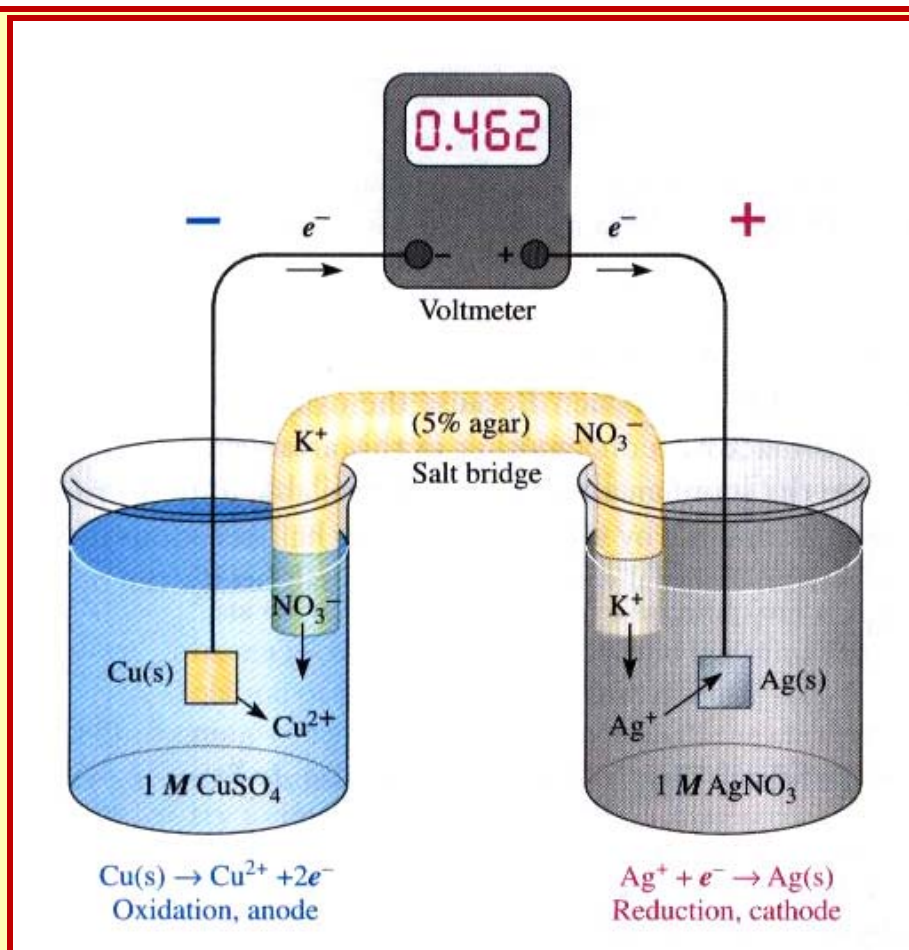
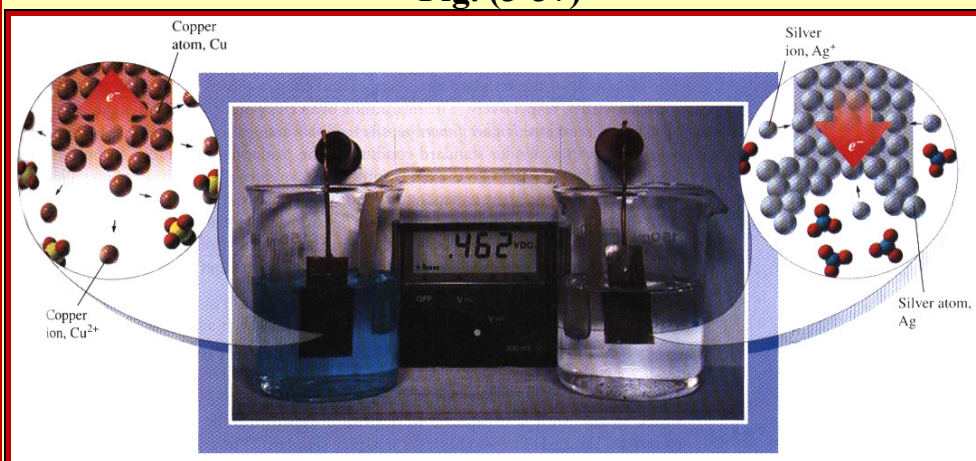


Fig. (3-37)

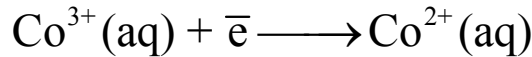
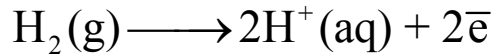
Fig. (3-38) : The standard $Cu(s)|Cu^{2+}(aq, 1 M)||Ag^+(aq, 1 M)|Ag(s)$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-١٨)

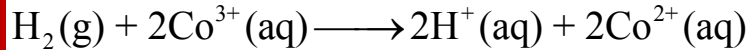
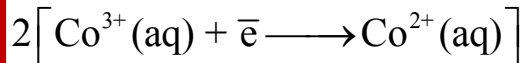
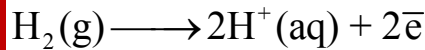
أ) أكتب التفاعل الكيميائي لتفاعل الخلية الناتج من أنصاف التفاعلات التالية :



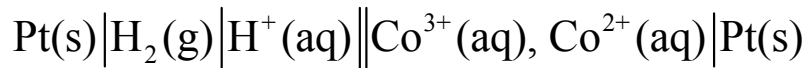
ب) بافتراض استخدام البلاتين، أكتب ترميز الخلية (cell diagram) وارسم صورة تخطيطية (schematic picture) للخلية ومحتوياتها، وعلم (label) المصعد والمهبط وحدد اتجاه تدفق الإلكترون (direction of electron flow).

الحل

أ) التفاعل الكلي للخلية :



ب) ترميز الخلية :



التصميم الهندسي للخلية كما في الشكل ((٣-٣٩)).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

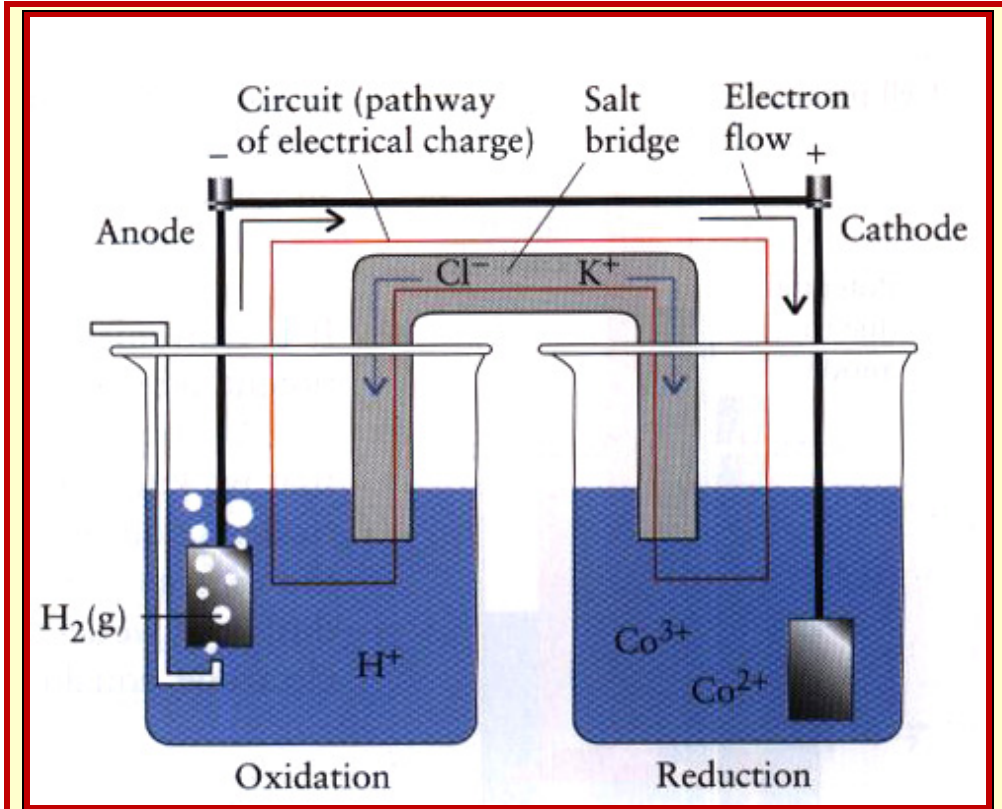
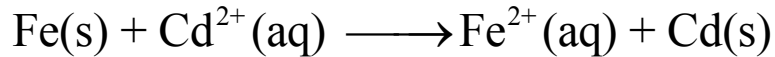


Fig. (3-39) : The narrow red outlines the electrical circuit formed by the movement of electrons (through the external wire) and ions (through the cell and salt bridge).

مثال (٣-١٩)

أرسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي:



مبيناً على الرسم المصعد، والمهبط واتجاه حركة الإلكترونات ثم :

(أ) اكتب نصفي التفاعل ثم التفاعل كاملاً.

(ب) احسب جهد الخلية القياسي

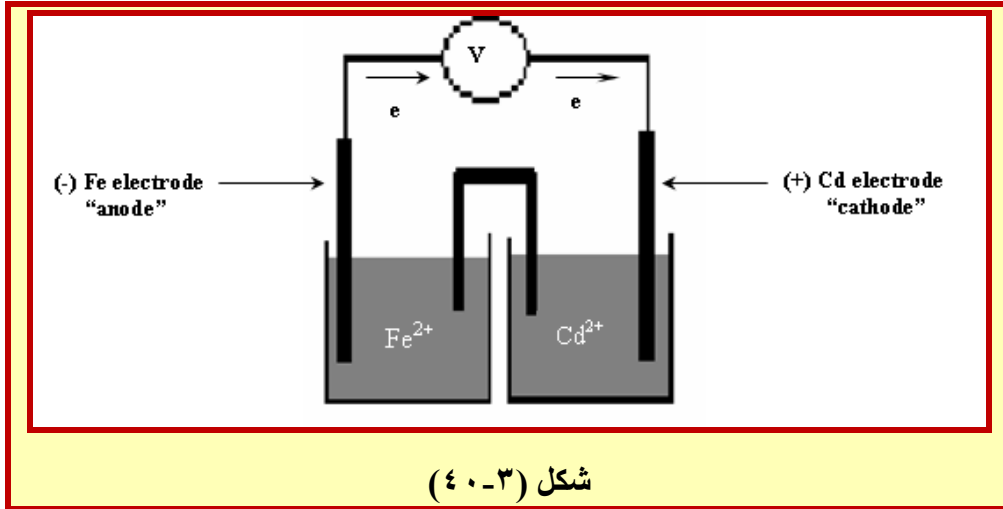
$$(E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.40 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

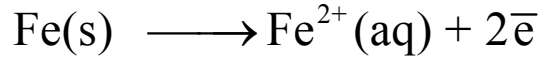
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

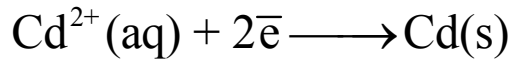
أ) التصميم بالشكل (٣-٤٠) يمثل رسماً لخلية جلفانية تتألف من قطبي كادميوم وحديد.



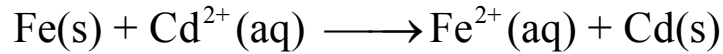
نصف تفاعل الأكسدة :



نصف تفاعل الاختزال :



التفاعل الكلي للخلية :



ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cd}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.40 - (-0.44) = 0.04 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

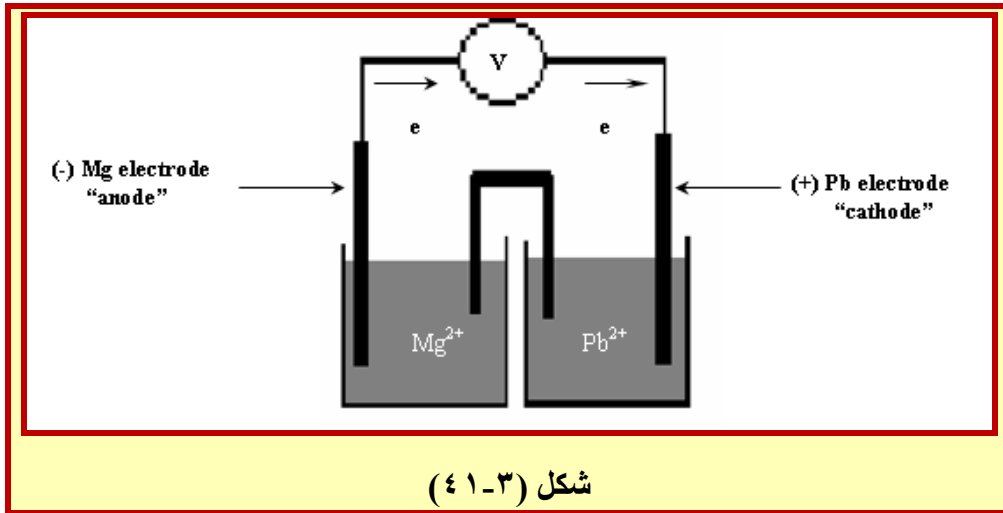
مثال (٣-٢٠)

أرسم خلية جلفانية مكونة من قطب المغنسيوم (Mg) في محلول نترات المغنسيوم $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ ، ومن قطب الرصاص في محلول نترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
 علماً بأن جهد الإختزال القياسي:

$$(E_{\text{Mg}}^{\circ} = - 2.37 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.130 \text{ V})$$

- (أ) بين على الرسم اتجاه حركة الإلكترونات في الدائرة الخارجية.
 (ب) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب والتفاعل الكلي للخلية.
 (ج) احسب الجهد القياسي للخلية.

الحل



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

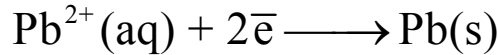
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب)

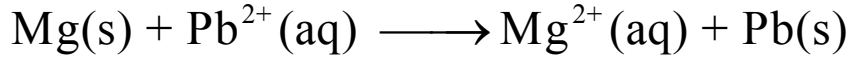
نصف تفاعل الأكسدة عند المصعد (المغسيوم) :



نصف تفاعل الاختزال عند المهبط (الرصاص) :



التفاعل الكلي للخلية :



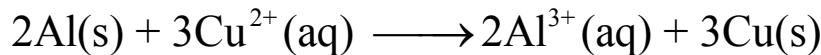
(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Pb}}^{\circ} - E_{\text{Mg}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (-2.37) = 2.24 \text{ V}$$

مثال (٣-٢١)

(أ) ارسم الخلية الجلفانية التي تمثل التفاعل التالي :



(ب) أكتب تفاعل نصف الأكسدة والاختزال.

(ج) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الاختزال القياسية :

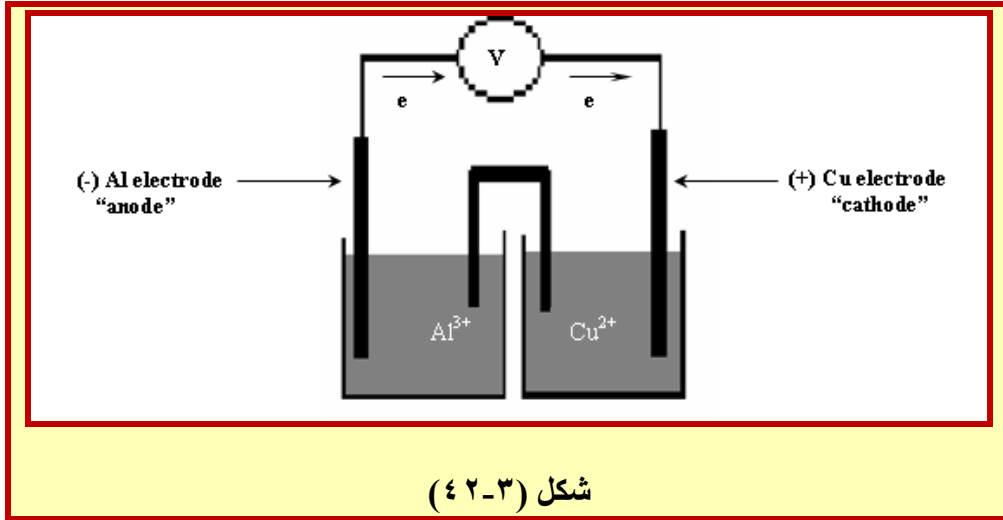
$$(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

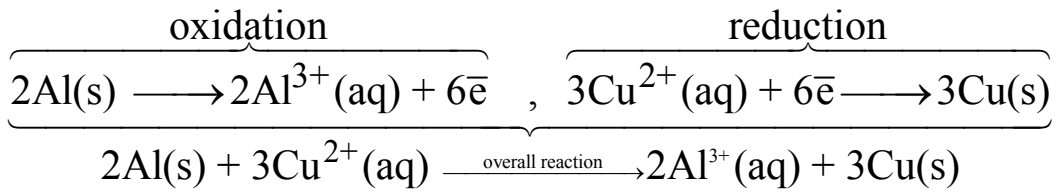
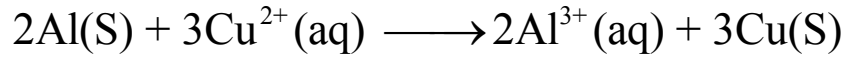
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

(أ)



(ب) التفاعل الكلي للخلية :



(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 - (-1.66) = 2 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

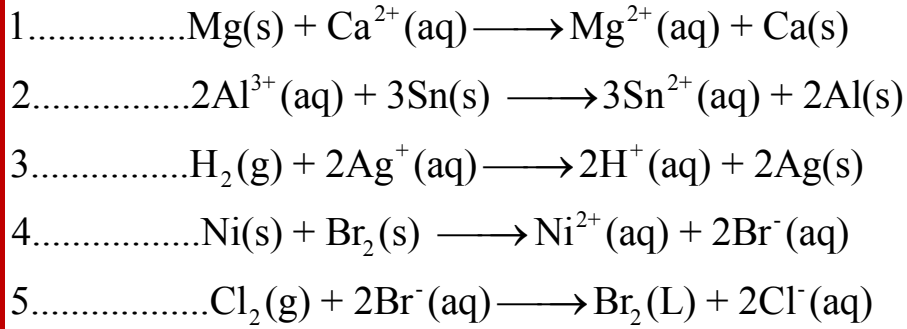
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢٢)

إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية للعناصر :

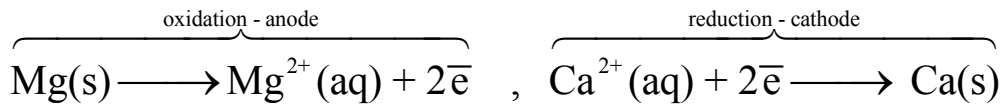
$$\left(\begin{array}{l} E_{\text{Mg}}^{\circ} = -2.36\text{V}, E_{\text{Ca}}^{\circ} = -2.86\text{ V}, E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.66\text{V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.14\text{ V}, E_{\text{H}}^{\circ} = 0.000, \\ E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8\text{ V}, E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.250\text{ V}, E_{\text{Br}}^{\circ} = 1.0652\text{ V}, E_{\text{Cl}}^{\circ} = 1.3595\text{V} \end{array} \right)$$

لديك التفاعلات التالية، أكتب نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال واحسب جهد الخلية القياسي، ثم بين هل التفاعل تلقائي أم لا.



الحل

المعادلة الأولى :



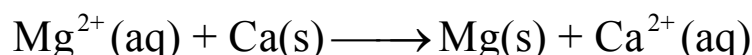
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ca}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Mg}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -2.86 - (-2.36) = -0.5\text{ V}$$

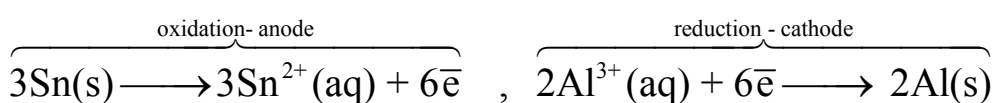
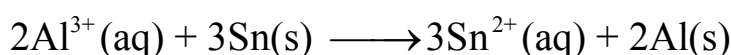
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بما أن إشارة جهد الخلية القياسي بالسالب فالتفاعل السابق غير تلقائي، ويكون التفاعل التلقائي عكسه :



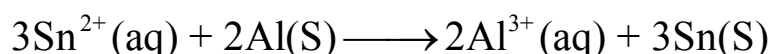
المعادلة الثانية :



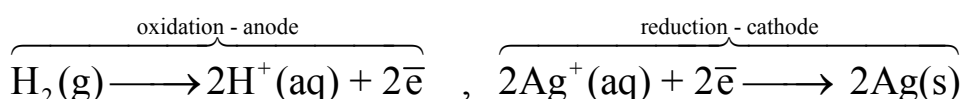
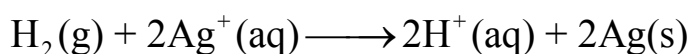
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Al}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Sn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -1.66 - (-0.14) = -1.52 \text{ V}$$

إشارة قيمة جهد الخلية بالسالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي، والتفاعل التلقائي عكسه :



المعادلة الثالثة :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Ag}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{H}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

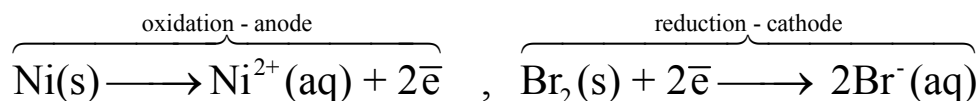
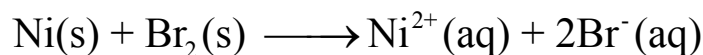
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.000) = 0.8 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

المعادلة الرابعة :

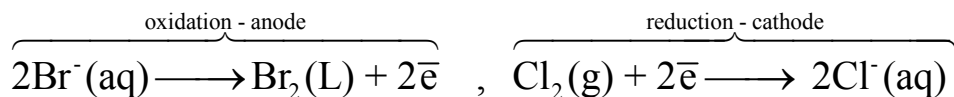
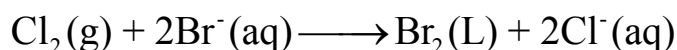


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Ni}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.07 - (-0.25) = 1.32 \text{ V}$$

إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

المعادلة الخامسة :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{Cl}_2}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Br}_2}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 1.07 = 0.29 \text{ V}$$

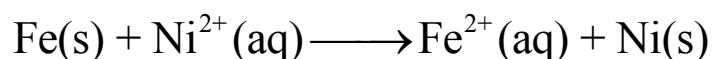
إشارة جهد الخلية بالموجب، لذلك فالتفاعل تلقائي.

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢٣-٣)

احسب جهد قطب النيكل في التفاعل التالي :

علماً بأن : $(E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.19\text{V}, E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V})$.

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ni}}^{\circ} - E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = E_{\text{cell}}^{\circ} + E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = 0.19 + (- 0.44)$$

$$E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}$$

مثال (٢٤-٣)

إذا علمت أن : $(E_{\text{Fe}}^{\circ} = - 0.44 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.34 \text{ V})$

ماذا يحدث :

(١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II).

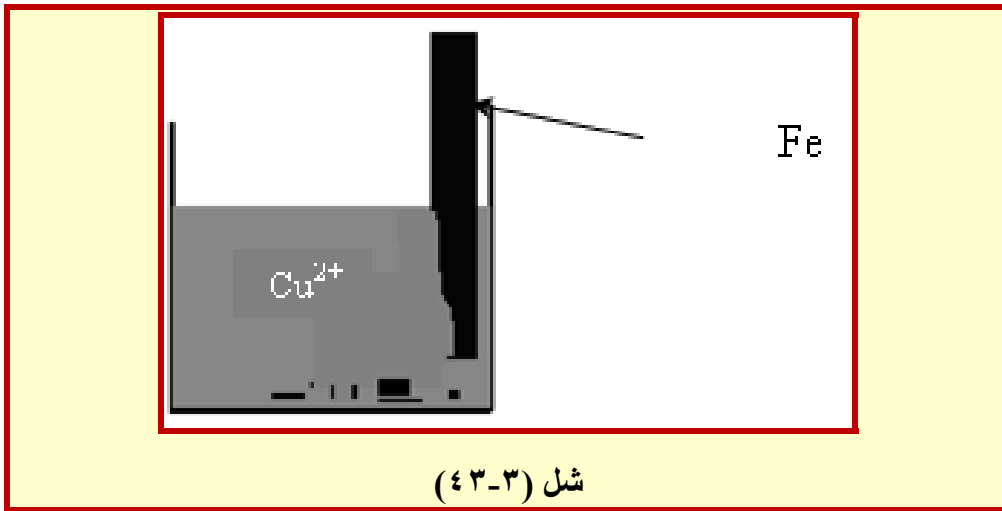
(٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

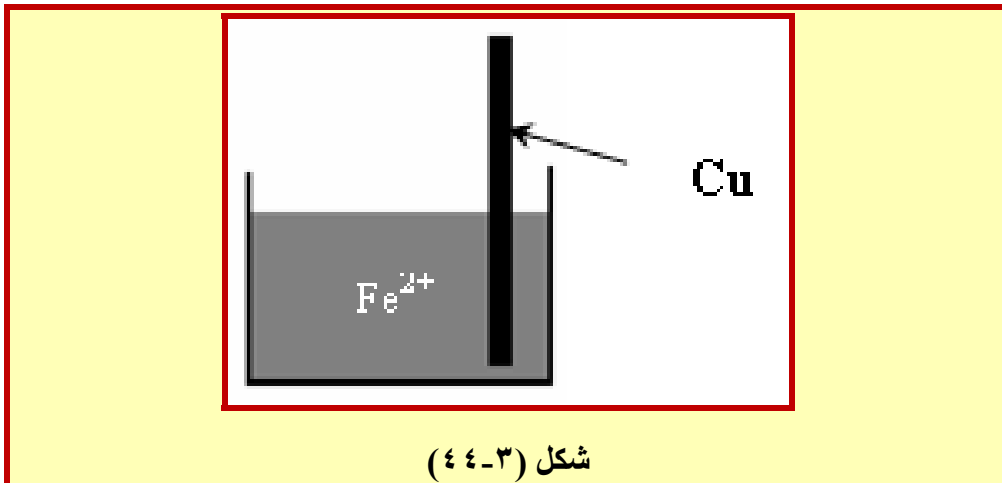
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

(١) عند غمس سلك من الحديد في محلول كبريتات النحاس (II) (شكل (٣-٤٣))، وبما أن $(E_{Fe}^{\circ} < E_{Cu}^{\circ})$ ، فالحديد أكثر سالبية من النحاس لذلك سيتأكسد متحولاً إلى أيونات ذائبة في المحلول فينقص وزنه مع الزمن.



(٢) غمس سلك من النحاس في محلول كبريتات الحديد (II) (شكل (٣-٤٤))، وبما أن $(E_{Cu}^{\circ} > E_{Fe}^{\circ})$ ، فالنحاس له جهد اختزال أكبر من الحديد لذلك لن يحدث شيء لسلك النحاس.



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

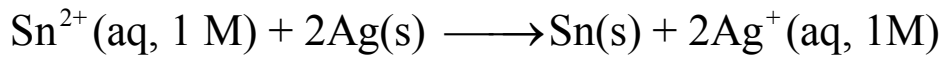
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢٥)

إذا علمت أن الجهدين القياسيين لقطبي الفضة والقصدير هما :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.14 \text{ V})$$

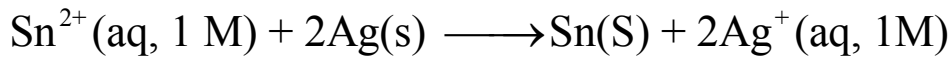
فأجر الحسابات اللازمة لتبين هل التفاعل التالي سيكون تلقائياً أم لا عند الشروط المذكورة :



الحل

نعتمد في تحديد المصعد والمهبط على المعادلة ثم نحسب جهد الخلية فإذا كانت قيمته بالسالب فإن التفاعل غير تلقائي، وإذا كانت قيمته بالموجب فالتفاعل تلقائي.

ومن المعادلة :



فإن القصدير يحدث له اختزال (مهبط) بينما الفضة يحدث لها أكسدة (مصعد).

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}}$$

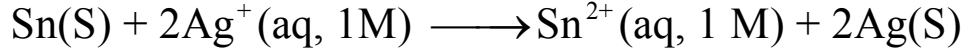
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.14 - (0.8) = - 0.94 \text{ V}$$

وهذا يعني أن التفاعل السابق لن يحدث (لأنه غير تلقائي).

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن التفاعل التلقائي هو عكس التفاعل السابق :



ويكون جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

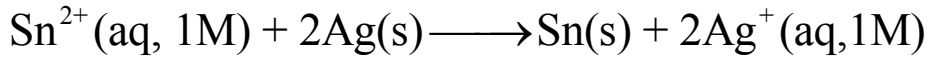
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-0.14) = +0.94 \text{ V}$$

مثال (٣-٢٦)

إذا علمت جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V}, E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})$$

وكان لديك التفاعل التالي:

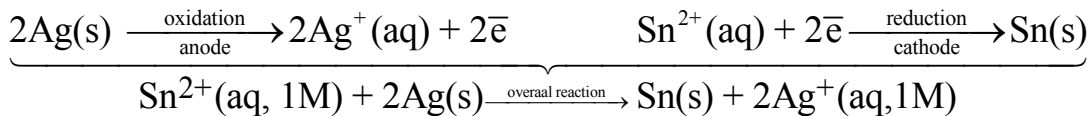


(أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال للتفاعل الكلي السابق.

(ب) احسب جهد الخلية وفقاً للتفاعل أعلاه. ثم بين هل هذا التفاعل تلقائي أو لا.

الحل

(أ)



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

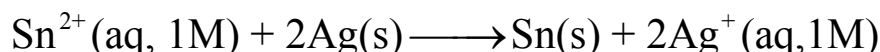
(ب) لحساب جهد الخلية نحدد من التفاعلات السابقة المصعد (anode) والمهبط (cathode) ثم نطبق العلاقة المعروفة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})}$$

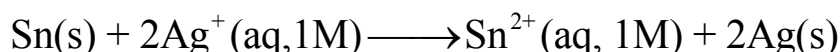
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (-0.140 \text{ V}) - (0.80 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.94 \text{ V}$$

وبما أن جهد الخلية القياسي المحسوب ذا قيمة سالبة، فإن التفاعل :



غير تلقائي، وإنما التفاعل التلقائي هو عكسه أي :



أي أن القصدير هو الذي يتأكسد (يذوب)، بينما تختزل أيونات الفضة (تترسب). وتكون حينئذ قيمة جهد الخلية لهذا التفاعل :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ag } (E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.80 \text{ V})} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn } (E_{\text{Sn}}^{\circ} = -0.140 \text{ V})}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = (0.80 \text{ V}) - (-0.140 \text{ V})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.94 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢٧)

Consider the following galvanic cell (Fig. (3 - 45))

- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 10?
- What is the quantitative change in the cell voltage on increasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 10?

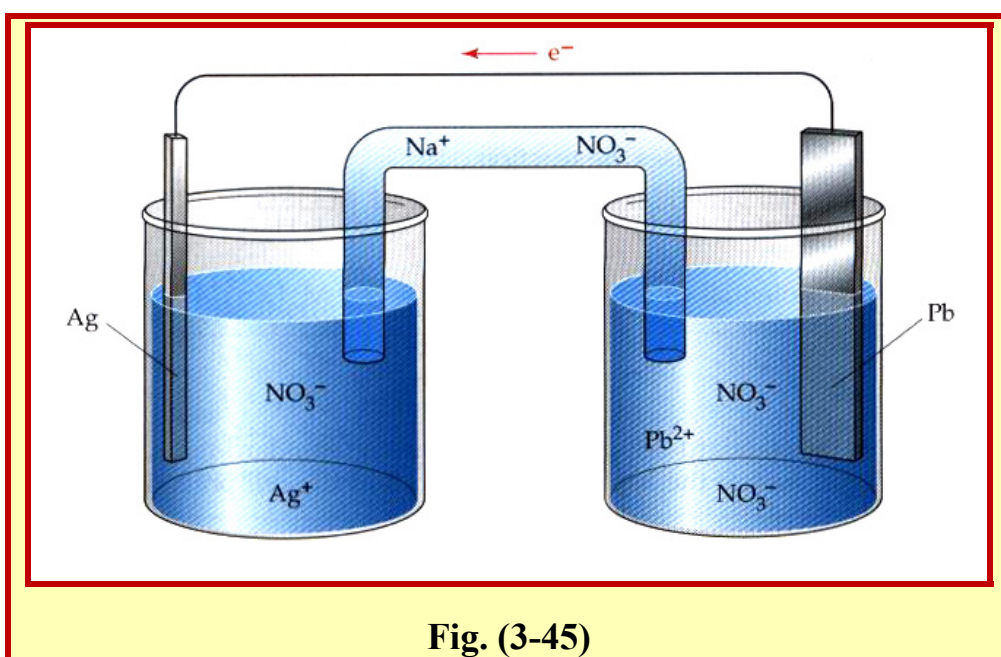


Fig. (3-45)

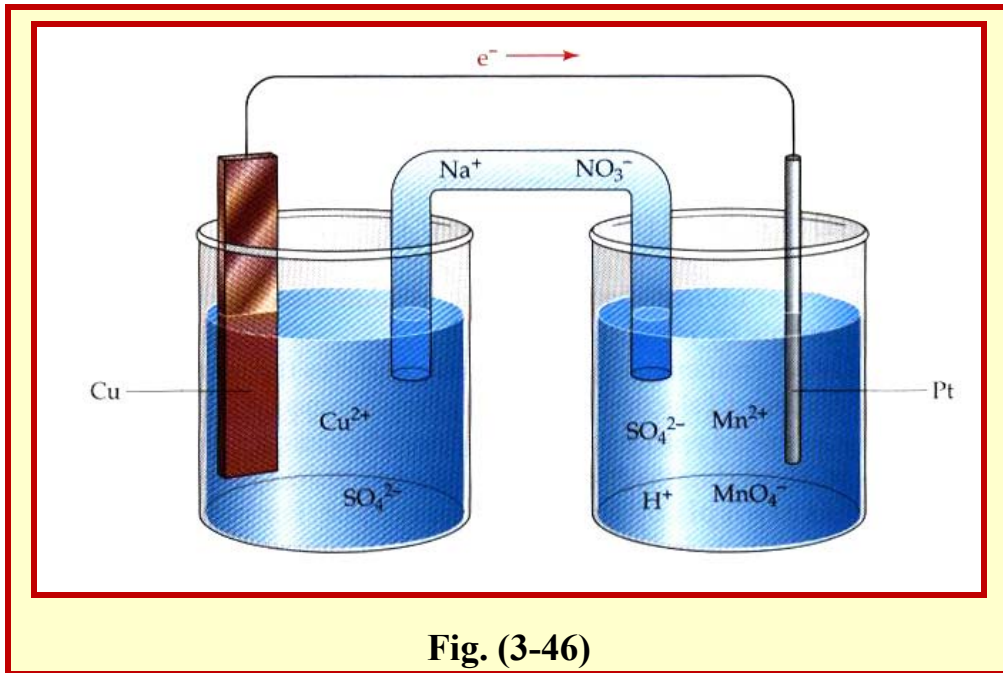
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢٨)

Consider the following galvanic cell (Fig (3 - 46)) :

- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the anode compartment by a factor of 100?
- What is the quantitative change in the cell voltage on decreasing the ion concentrations in the cathode compartment by a factor of 100?



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٢٩)

لديك جهود الإختزال القياسية التالية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.4029 \text{ V})$$

(أ) حدد المصعد والمهبط

(ب) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

(ج) احسب جهد الخلية القياسي.

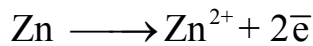
الحل

(أ) تحديد المصعد والمهبط :

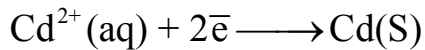
المصعد هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر سالبية وهو
الخارصين، والمهبط هو القطب الذي جهد اختزاله أكثر إيجابية
وهو الكاديوم

$$\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} > \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

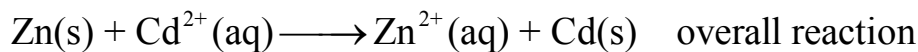
(ب) تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



oxidation



reduction



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) حساب جهد الخلية القياسي :

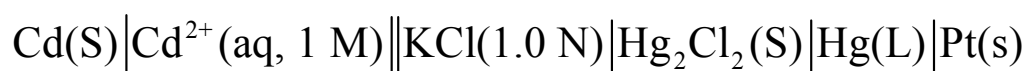
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.4029 - (-0.7628)$$

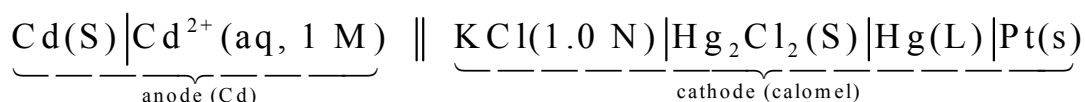
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = +0.3599 \text{ V}$$

مثال (٣-٣٠)

لديك الخلية التالية :

فإذا علمت أن : $E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.6830 \text{ V}$, $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2676 \text{ V}$

الحل



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{calomel}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$0.6830 = 0.2676 - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$\underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} = 0.2676 - 0.6830$$

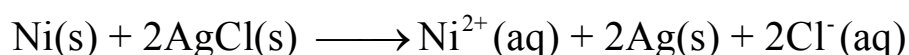
$$E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4154 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣١)

أكتب الخلية التالية بطريقة الترميز :

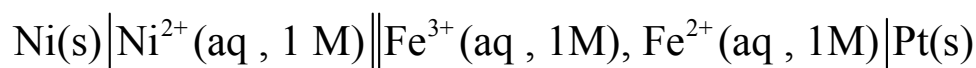


الحل



مثال (٣-٣٢)

أكتب تفاعلات الخلية التالية :

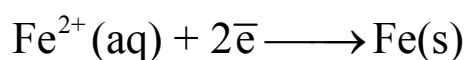


الحل

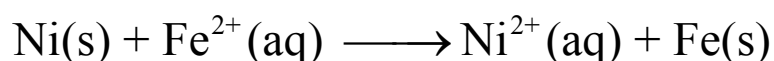
تفاعل الأكسدة :



تفاعل الاختزال :



التفاعل الكلي للخلية :

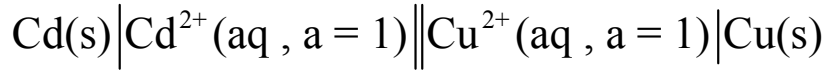


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٣)

لديك الخلية التالية :



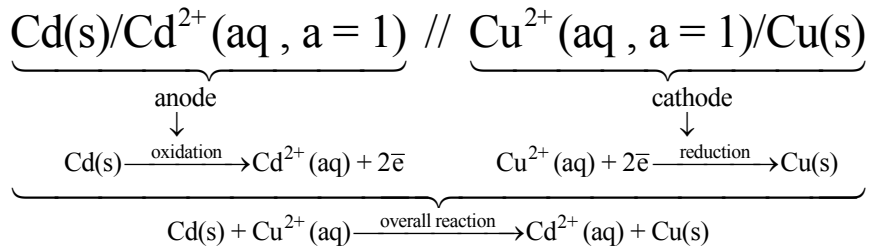
(أ) اكتب تفاعل الخلية الكلي

(ب) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال القياسية

$$(E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4029 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.337 \text{ V})$$

الحل

(أ)



(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cd}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.337 - (-0.4029)$$

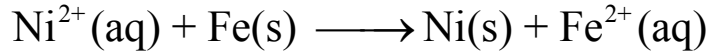
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.7399 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٤)

أرسم تخطيطاً لخلية جلفانية يحدث فيها التفاعل التالي :



(أ) بين الكاثود (المهبط) والأنود (المصعد).

(ب) بين الشحنات على الأقطاب.

(ج) بين اتجاه سريان الإلكترونات.

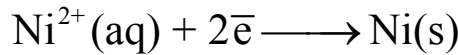
(د) احسب جهد الخلية إذا علمت أن تراكيز الأيونات يساوي (1 M)

وجهد الاختزال القياسية هي: ($E_{\text{Fe}}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$, $E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.25 \text{ V}$)

الحل

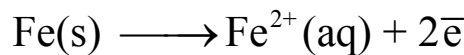
(أ)

الكاثود (المهبط) : هو القطب الذي تحدث عنده عملية الاختزال
(اكتساب الإلكترونات):



وبالتالي فقطب النيكل يمثل المهبط لأن عملية الاختزال تمت على سطحه.

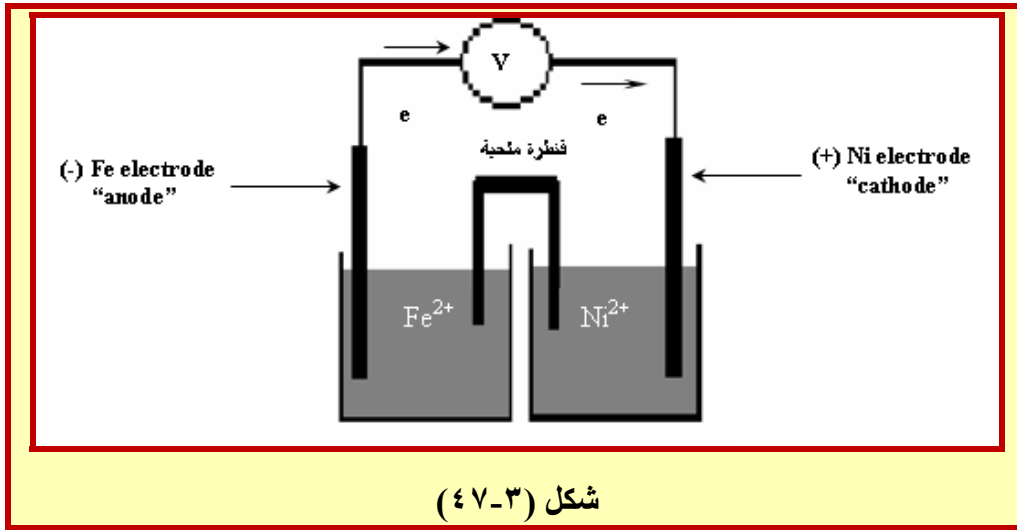
الأنود (المصعد) : هو القطب الذي يحدث له (أو عنده) عملية فقد للإلكترونات (أكسدة).



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن قطب الحديد يمثل المصعد الذي يحدث له أكسدة وتصعد عليه الإلكترونات لتسير في الدائرة الخارجية.
 (ب و ج) : الشحنات واتجاه سير الإلكترونات يوضحه الشكل (٤٧-٣) التالي :



(د) حساب جهد الخلية عند تراكيز أيونات تساوي الوحدة :
 بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Ni}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}} \right) - \frac{RT}{ZF} \ln (1)$$

$$E_{\text{cell}} = (-0.25 - (-0.44)) - 0$$

$$E_{\text{cell}} = 0.19 \text{ V}$$

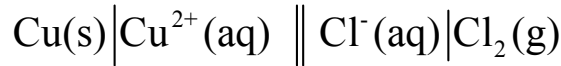
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومنه يتضح أنه عند التراكيز المتساوية من الأيونات فلا حاجة لتطبيق معادلة نيرنست لأن $(\ln Q)$ في هذه الحالة سيساوي صفرًا $(\ln 1 = 0)$ وبالتالي فإن جهد الخلية هو نفسه جهد الخلية القياسي $(E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ})$.

مثال (٣-٣٥)

لديك الخلية التالية :



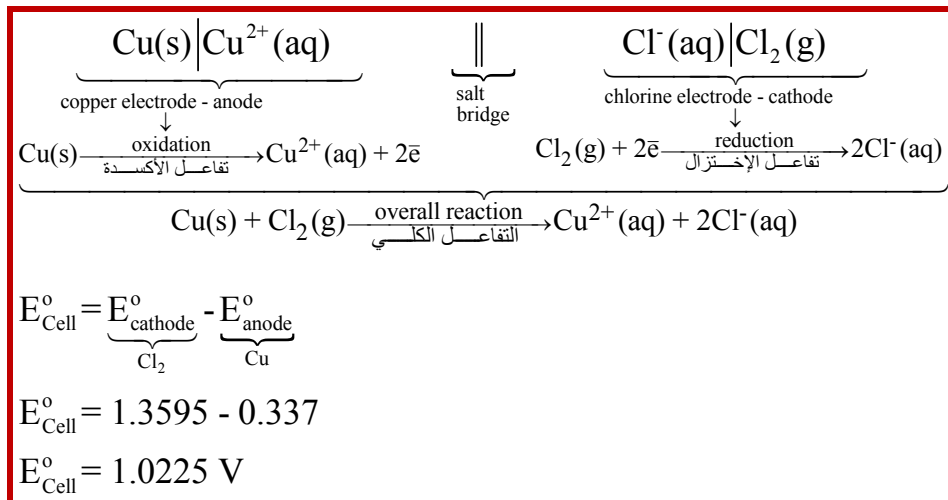
فإذا علمت أن الجهود الاختزالية القياسية هي :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل



الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٦)

لديك الخلية التالية :



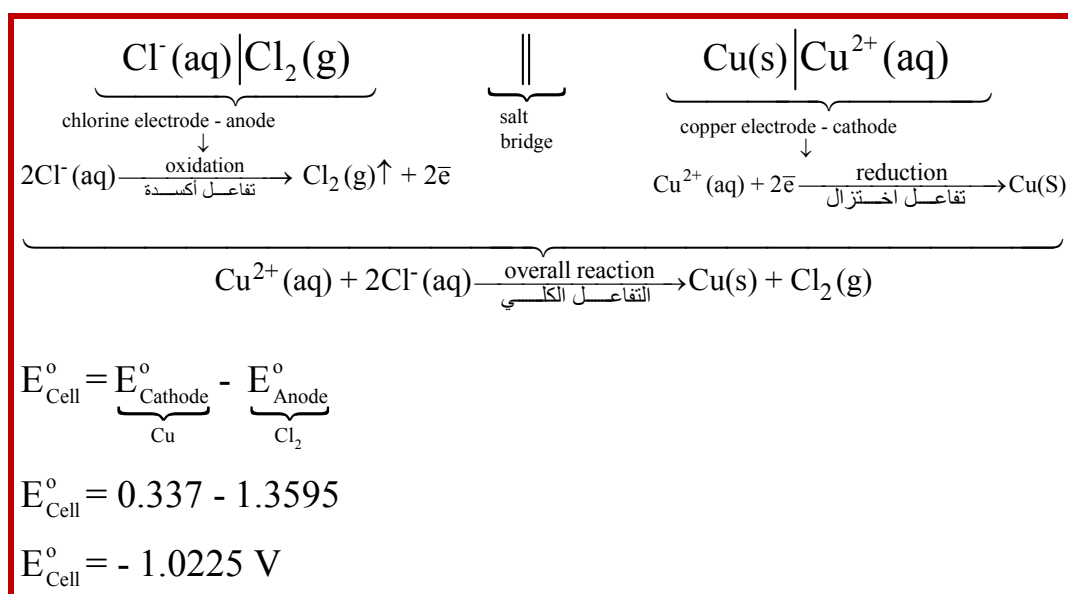
فإذا علمت أن الجهود الإختزالية القياسية هي :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.3595 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

الحل

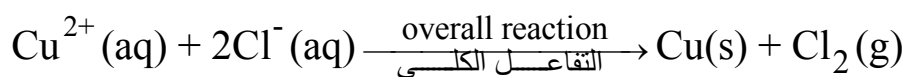


الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يلاحظ من قيمة جهد الخلية أن التفاعل غير تلقائي لأن جهد الخلية بالسالب، وبالتالي فانتقال الإلكترونات من الكلور الى النحاس لن يتم إلا عندما يمد بكمية كافية من الطاقة.

• وعند توصيل تيار خارجي بجهد أكبر قليلاً من جهد الخلية الأولى (1.0225 V) فإن الإلكترونات سوف تتدفق بالاتجاه المعاكس، وعندئذ يحدث التفاعل التالي :



ولكن إذا كان الجهد الخارجي أقل من جهد الخلية الفولتية (1.0225V) فإن التحليل الكهربائي لكلوريد النحاس لن يحدث.

مثال (٣-٣٧)

خلية مؤلفة من قطب فضة/ نحاس ن فإذا علمت أنه في خلية جلفانية فإن النحاس يمثل المصعد والفضة تمثل المهبط.

أ) مثل الخلية بالرسم التخطيطي وبالترميز.

ب) اكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي.

ج) احسب جهد الخلية القياسي إذا علمت أن جهود الإختزال

$$\text{القياسية : } (E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}, E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

الشكل (٣ - ٤٨) يمثل الرسم التخطيطي لخلية جلفانية تتألف من قطبي نحاس وفضة.

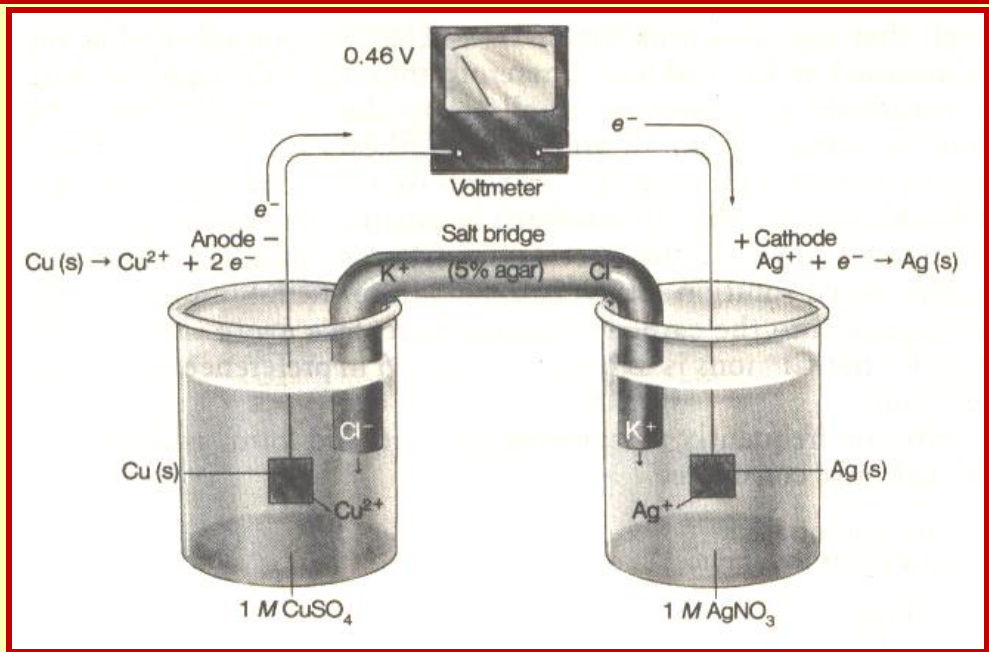


Fig. (3-48) : The copper/silver voltaic cell utilizes the reaction :

$$\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$$

 The potential of this cell is 0.46 volt.

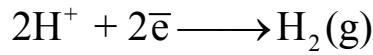
الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٨)

احسب الجهد القطبي للهيدروجين ($P_{H_2} = 1$) عند درجة حرارة (25 °C) في محلول قيمة الأس الهيدروجيني له تساوي (pH = 5).

الحل



$$E_H = E_H^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H_2]^2}$$

$$E_H = 0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[H_2]^2}$$

$$E_H = + \frac{0.0591}{2} \log [H_2]^2$$

$$E_H = + \frac{2 \times 0.0591}{2} \log [H_2]$$

$$E_H = 0.0591 \log [H_2]$$

$$E_H = - 0.0591 (- \log [H_2])$$

$$\Rightarrow E_H = - 0.0591 \text{pH}$$

ولحل السؤال نطبق في العلاقة الأخيرة ($E_H = - 0.0591 \text{pH}$) :

$$E_H = - 0.0591 \text{pH}$$

$$E_H = - 0.0591 \times (5)$$

$$E_H = - 0.2955 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٣٩)

إذا تم عمل خلية مكونة من قطب الهيدروجين (في محلول أسه الهيدروجيني (5 = pH)) وقطب الكالوميل المشبع ($E_{\text{calomel}} = + 0.242 \text{ V}$).

احسب

(أ) جهد قطب الهيدروجين

(ب) قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية (e.m.f).

(ج) اكتب تفاعلات الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي لهذه الخلية.

الحل

(أ) حساب جهد قطب الهيدروجين :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \text{pH}$$

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \times (5)$$

$$E_{\text{H}} = - 0.2955 \text{ V}$$

(ب) حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية :

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cathode}}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}}_{\text{H}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.242 - (- 0.2955)$$

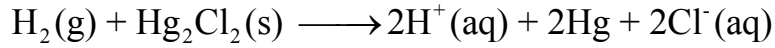
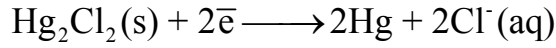
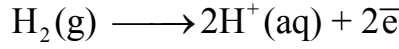
$$E_{\text{cell}} = 0.242 - (- 0.2955)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.5375 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ج) تفاعلات الخلية :



مثال (٣-٤٠)

إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الهيدروجين ($P_{\text{H}_2} = 1$) في محلول الفوسفات المنظم مع قطب الكالوميل المشبع ($E_{\text{calomel}} = + 0.242 \text{ V}$) تساوي (0.480 V) عند درجة حرارة (25°C). احسب قيمة الأس الهيدروجيني للمحلول.

الحل

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{calomel}} - E_{\text{Hydrogen}}$$

$$0.480 = 0.242 - E_{\text{Hydrogen}}$$

$$E_{\text{Hydrogen}} = 0.242 - 0.480$$

$$E_{\text{Hydrogen}} = - 0.238 \text{ V}$$

ولحساب الأس الهيدروجيني للمحلول نتبع العلاقة :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \text{ pH}$$

$$- 0.238 \text{ V} = - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{- 0.238}{- 0.0591}$$

$$\text{pH} = 4.030$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

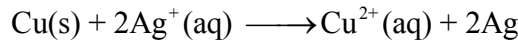
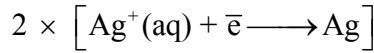
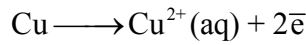
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٤١)

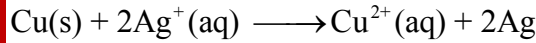
إذا كانت قيمة (e.m.f) لخلية مكونة من قطب الفضة في محلول (0.01 M) نترات فضة مع قطب النحاس في محلول كبريتات نحاس تساوي (0.425 V) عند درجة حرارة (25 °C). احسب تركيز أيونات النحاس.

علماً بأن جهود الاختزال القياسية ($E_{Ag} = 0.7991 \text{ V}$, $E_{Cu} = 0.337 \text{ V}$)

الحل



وبتطبيق معادلة نيرنست :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Cu}}$$

$$0.425 = \left(E_{\text{Ag}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} \right) - \left(E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = \left(E_{\text{Ag}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Ag}^+]^2 \right) - \left(E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = (0.7991 + 0.0591 \log (0.01)) - \left(0.337 + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] \right)$$

$$0.425 = 0.6809 - 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\frac{0.0591}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.6809 - 0.337 - 0.425$$

$$0.02955 \log [\text{Cu}^{2+}] = -0.0811$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = \left(\frac{-0.0811}{0.02955} \right)$$

$$\log [\text{Cu}^{2+}] = -2.7445$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

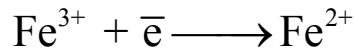
مثال (٤٢-٣)

احسب الجهد القطبي لمحلول $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ عند (25°C) إذا كانت النسبة بين $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ تساوي القيم التالية :

$$(1 \times 10^{-2}, 1 \times 10^{-1}, 10^0, 1 \times 10^1, 1 \times 10^2)$$

علماً بأن جهد الاختزال القياسي $(E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V})$.

الحل



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

وبتطبيق العلاقة $E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ على نسب التراكيز

المعطاة :

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$1. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \times 10^{-2}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^{-2})$$

$$E = 0.6528 \text{ V}$$

$$2. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \times 10^{-1}$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^{-1})$$

$$E = 0.7119 \text{ V}$$

$$3. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \times 10^0$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^0)$$

$$E = 0.771 \text{ V}$$

$$4. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \times 10^1$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^1)$$

$$E = 0.8301 \text{ V}$$

$$5. \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1 \times 10^2$$

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.0591 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0.771 + 0.0591 \log(1 \times 10^2)$$

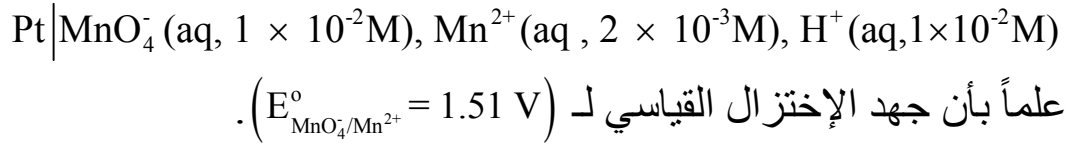
$$E = 0.8892 \text{ V}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

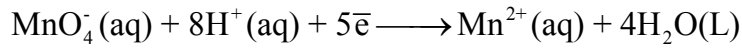
مثال (٤٣-٣)

احسب الجهد القطبي لنصف الخلية التالية :



الحل

تفاعل الاختزال :



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

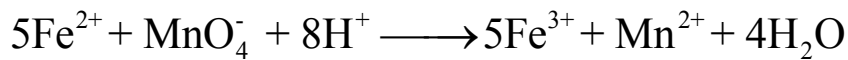
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^{-2}) \cdot (1 \times 10^{-2})^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{(2 \times 10^{-3})}{(1 \times 10^{-2}) \cdot (1 \times 10^{-2})^8}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.329 \text{ V}$$

مثال (٤٤-٣)

احسب ثابت الإتزان للتفاعل التالي :



علماً بأن الجهود الاختزالية القياسية في الوسط الحامضي :

$$(E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0.77 \text{ V}, E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 \text{ V})$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

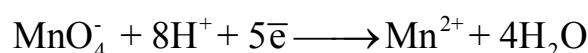
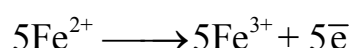
الحل

ثابت الإتزان للتفاعل $(5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O})$

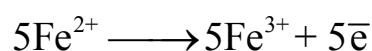
هو :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}$$

وبفصل التفاعل الكلي الى تفاعلي أكسدة واختزال :

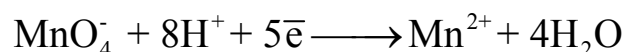


وبتطبيق قانون نيرنست على المعادلتين :



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند الإتزان نجد أن :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$0.77 + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1.51 - \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$1.51 - 0.77 = \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{0.0591}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} + \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} \right)$$

$$0.74 = \frac{0.0591}{5} (\log K)$$

$$\log K = \frac{0.74}{0.0591/5}$$

$$\log K = \frac{0.74 \times 5}{0.0591}$$

$$\log K = 62.606$$

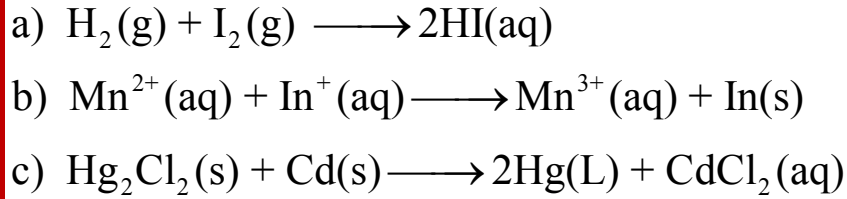
$$K = 4.03 \times 10^{62}$$

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

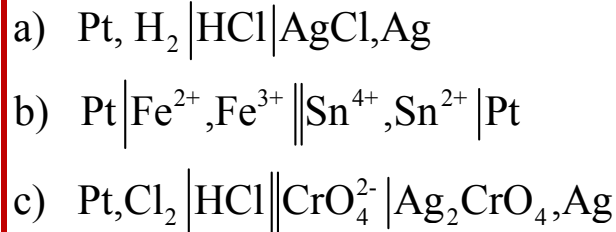
مثال (٤٥-٣)

اكتب تمثيل (مخطط) كل خلية من الخلايا التي تحدث فيها التفاعلات التالية :



مثال (٤٦-٣)

اكتب التفاعلات النصفية والتفاعل الكلي للخلايا التالية :



مثال (٤٧-٣)

قيست القوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبي الفضة/أيونات الفضة الأحادية (Ag/Ag^+) والكالوميل ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) ووجدت (0.2360 V). فإذا كان جهد قطب الكالوميل يساوي (+ 0.2812 V) وهو القطب السالب، فاحسب جهد القطب الآخر.

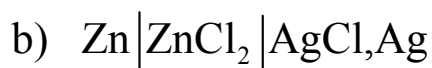
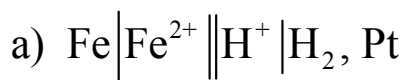
الجواب : 0.5172 V

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۳-۴۸)

اكتب تفاعلات الخلايا التالية، واحسب جهودها القياسية :

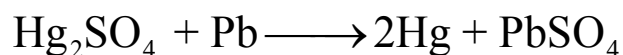
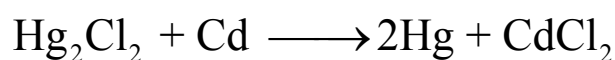
[illegible]

الفصل الثالث : حساب جهد الخلية الجلفانية

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۳-۴۹)

احسب الجهود القياسية للخلايا التي تؤدي التفاعلات التالية :

[illegible]

الفصل الرابع

العلاقة بين الجهد والتركيز

”معادلة نيرنست“

04th Chapter

The Relationship Between Potential and Concentration "Nernst Equation"

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نيرنست"**The Relationship Between Potential and Concentration****اعتماد الجهد القطبي على التركيز**Dependence of Electrode Potential Concentration

جهد أي قطب وكذلك جهد أي خلية لا يعتمد فقط على طبيعة

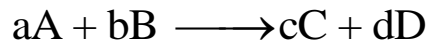
مكونات هذا القطب أو هذه الخلية ولكنه يعتمد أيضاً على :

• درجة الحرارة

• وعلى فعالية المحاليل المستخدمة "تركيزها".

واعتماد القوة الدافعة الكهربائية على هذه التغيرات الأخيرة

يستنتج مما يأتي بالنسبة لأي تفاعل كيميائي :



حيث (a, b, c, d) عدد الجزيئات الجرامية من المواد المتفاعلة

(A, B) والمواد الناتجة من التفاعل (C, D).

ومن الديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للخلية

يكون دالة بفعالية المواد الداخلة في التفاعل وكذلك المواد الناتجة

من التفاعل كما يلي :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزلي

والمعادلة $\left(\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$ تدعى بعلاقة

جيبس - هيلمهولتز التي درستها في مقرر الترموديناميك الكيميائي والتي يمكن أن تختصر الى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

حيث :

a : الفعالية

 ΔG° : التغير القياسي في الطاقة الحرة.

Q : رانز التفاعل.

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة **فانت هوف** عند ثبوت درجة الحرارةوتسمى **أيزوثيرم فانت هوف** (Vant Hoff's Isotherm).

وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تساوي

الوحدة فإن $(\ln Q = \ln 1 = 0)$ وبالتالي فإن $(\Delta G^\circ = \Delta G)$.**وحيث أن التغير في الطاقة الحرة القياسية :**

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

حيث K : ثابت الإتزان للتفاعل.

وسبق أن ذكرنا العلاقة بين الطاقة الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G = - z E F$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

والعلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وجهد الخلية القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

وبالتعويض بالعلاقيتين ($\Delta G = - z E F$) و ($\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$) في

$$\text{العلاقة} \left(\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right) \text{ نحصل على :}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\therefore \Delta G = - n E F$$

$$\Rightarrow - z E F = - RT \ln K + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\frac{- z E F}{- z F} = \frac{- RT}{- n F} \ln K + \frac{RT}{- z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = \frac{RT}{z F} \ln K - \frac{RT}{z F} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والقيمة $\left(\frac{RT}{z F} \ln K \right)$ مقدار ثابت يعبر عن جهد الخلية القياسي حيث :

$$\frac{R T}{z F} \ln K = E^{\circ}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتعويض بالعلاقة $\left(\frac{RT}{zF} \ln K = E^0 \right)$ في العلاقة

$$: \text{نحصل على} \left(E = \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\left(E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

• ويمكن الحصول على المعادلة $\left(E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$

إذا عوضنا بالعلاقة $(\Delta G^0 = -z E^0 F)$ في العلاقة :

$$\left(\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$- z E F = - z E^0 F + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

$$\Rightarrow E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

والمعادلة :

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

التي يمكن كتابتها على الصورة $\left(E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q \right)$ تسمى

بمعادلة نيرنست (Nernst's Equation) وهي توضح أن

جهد أي قطب (أو جهد أي خلية) يعتمد على درجة الحرارة،

وكذلك على فعالية المحاليل المستخدمة.

حيث أن :

$$\left(\begin{array}{l} R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 8.314 \text{ V} \cdot \text{C/K} \cdot \text{mol} \\ V : \text{Volt} \\ C : \text{coulomb} \end{array} \right)$$

R : ثابت الغازات العام.

T : درجة الحرارة المطلقة $(K = ^{\circ}\text{C} + 273)$.

z : عدد مولات الإلكترونات المشتركة في التفاعلين المصعدي

والمهبطي داخل الخلية (عدد مولات الإلكترونات في معادلة

التفاعل).

F : ثابت فاراداي ويساوي $(96487 \approx 96500 \text{ C})$ حيث C

تعني كولوم وهي وحدة قياس لكمية الكهرباء.

▪ Q : ثابت التوازن اللحظي أو التركيزي (رائز التفاعل) =

$$\left(\frac{\text{[صل ضرب تركيز النواتج]}}{\text{[صل ضرب تركيز المتفاعلات]}} \right)^{\frac{x}{y}}$$

حيث (x, y) هي المعاملات الموجودة في المعادلة والتي تسبق

المواد المتفاعلة والنتيجة.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

مزيد من القراءة

معادلة فانت هوف عند ثبوت درجة الحرارة وتسمى آيزوثيرم فانت هوف (Vant Hoff's Isotherm) وهي تحدد أن :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

Q : رائر التفاعل، وتساوي ثابت الاتزان (K) عند الاتزان. وتفيد في حساب التغير في الطاقة الحرة.

• ومن المعلوم أن التغير في الطاقة الحرة – طاقة جبس الحرة – هو عبارة عن مقدار الشغل اللازم إنجازه من أجل الوصول إلى حالة التوازن، وبما أن التغيرات التي ندرسها هنا هي تغيرات كهروكيميائية فإن هذا الشغل هو عبارة عن شغل كهربائي.

• والشغل الكهربائي (W_{ele}) يحسب بالمعادلة التالية :

$$W_{ele} = z E F$$

وهذا الشغل هو نفسه التغير في الطاقة الحرة وهو يساوي مقدار النقص في الطاقة الحرة للنظام، أي :

$$\Delta G = - z E F$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة فانت هوف فإن :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

$$- z E F = - z E^{\circ} F + RT \ln Q$$

$$\frac{- z E F}{- z F} = \frac{- z E^{\circ} F}{- z F} + \frac{RT}{- z F} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

وعند درجة حرارة الغرفة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{z \times 96500} \log Q$$

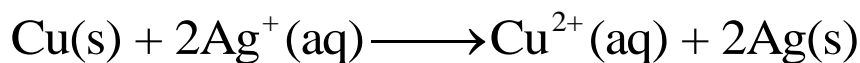
$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{z} \ln Q$$

وهذه المعادلة توصل إليها نيرنست عام ١٨٨٩م.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤-١)



وضح كيف يمكن حساب رانز التفاعل السابق.

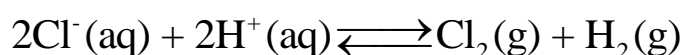
الحل

$$Q = \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{\left(a_{\text{Ag}^+}\right)^2}$$

ونلاحظ أن تراكيز المواد الصلبة لم تتضمنها قيمة رانز التفاعل لأنها ثابتة ومتضمنة في قيمة الثابت.

ويمكن أن يعبر عن رانز التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية في حالة التفاعلات التي تشترك فيها مواد غازية .

مثال (٤-٢)



وضح كيف يمكن حساب رانز التفاعل.

الحل

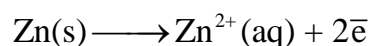
$$Q = \frac{(a_{\text{Cl}_2})(a_{\text{H}_2})}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2} = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{Cl}^-})^2 (a_{\text{H}^+})^2}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

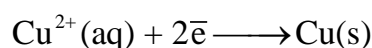
إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ملحوظة

- يمكن استخدام التراكيز المولارية ($M = \text{mol/L}$) ويرمز لها بالقوسين [] بدل التعبير بالفعالية (a) تجاوزا في المحاليل المخففة حيث يكون عادة الفرق طفيفاً بين استخدام التركيز المولاري والفعالية :



$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}$$



$$Q = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

تبسيط معادلة نيرنست (معادلة نيرنست عند 25°C)

عند درجة حرارة ($25^\circ\text{C} = 298\text{ K}$)، وتحويل $(\ln Q = 2.303 \log Q)$ فإن معادلة نيرنست تؤول إلى :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \times (298.15 \text{ K}) \times (2.303)}{z \times (96500 \text{ C})} \log Q$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{z} \log Q$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتالي عند حل مسائل تعتمد على معادلة نيرنست (عند درجة

حرارة 25 °C) فإننا نستخدم المعادلة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{z} \log Q \quad \text{أو المعادلة المختصرة :}$$

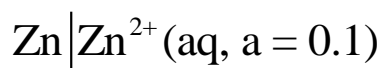
تطبيقات حسابية على معادلة نيرنست

أولاً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد القطب

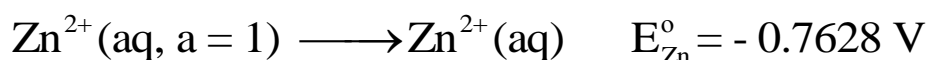
$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

مثال (٣-٤)

احسب جهد القطب التالي عند (25 °C) :



الحل



بتطبيق معادلة نيرنست (عندما يكون (T = 298 K, a = 0.1) :

$$E_{\text{Electrode}} = E_{\text{Electrode}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{2.303 R T}{z F} \log \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$E_{\text{Zn}} = (- 0.7628) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \log \left(\frac{1}{0.1} \right)$$

$$E_{\text{Zn}} = - 0.79240 \text{ V}$$

من المثال السابق يمكن إدراك أن انخفاض فعالية أيونات الخارصين في المحلول المغمور فيه قضيب الخارصين أدى إلى

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

تأين مزيد من الذرات مما جعل القضيب أكثر سالبية مما هو عليه عند الحالة القياسية، وهذا يعني أنه أصبح أكثر قدرة على أن يقوم بالاختزال وبالتالي تحدث له أكسدة، أي أن جهد الاختزال لا بد له وأن ينخفض.

ثانياً : تطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية

تعني معادلة نيرنست فيما يخص الخلية أنه حينما تكون فعاليات مواد الأقطاب تساوي الوحدة، أي حينما تكون الأقطاب بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q = 0$$

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF} \ln Q = 0$$

مما يعني أن :

$$E = E^{\circ}$$

أي أن جهد الخلية لحظة التوصيل عند هذه الظروف هو جهدھا القياسي.

ومن ناحية أخرى فإن نفس الخلية حينما تكون فعاليات مواد أقطابھا لا تساوي الوحدة، أي حينما لا تكون بحالتها القياسية، فإن :

$$\ln Q \neq 0$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبالتالي فإن :

$$\frac{RT}{zF} \ln Q \neq 0$$

مما يعني أن جهد الخلية يحسب من العلاقة :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{Cell}}^{\circ} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^{\circ}}_{E_{\text{Cell}}^{\circ} = E_{\text{Cathode}}^{\circ} - E_{\text{Anode}}^{\circ}} - \frac{R T}{z F} \ln Q$$

أي أن جهد الخلية عند هذه الظروف (E) يساوي جهدا عندالظروف القياسية (E°) مطروحاً منه الحد $\left(\frac{R T}{z F} \ln Q \right)$.

وبشكل عام فإن جهد (القطب أو الخلية) يحسب من العلاقة :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

z : عدد مولات الإلكترونات المتنقلة (المشاركة في نصف التفاعل

(المفقودة أو المكتسبة) وتختلف من تفاعل لآخر. وفي حالة تطبيق

معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تعبر عن العدد النهائي

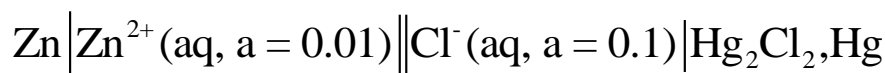
بعد توحيد (z) في نصفي تفاعل الأكسدة والإختزال.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤-٤)

احسب جهد الخلية التالية عند (25 °C) :



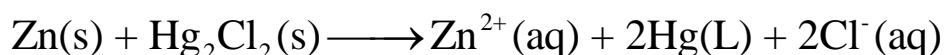
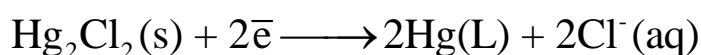
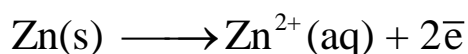
علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0.2678 \text{ V})$$

الحل

تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي في هذه الخلية يكون

على النحو التالي :

ولحساب جهد الخلية القياسي نتبع العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

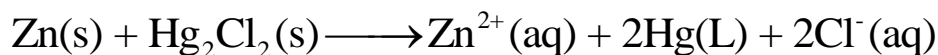
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.2678 - (- 0.7628)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 1.0306 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ولحساب جهد الخلية عند الظروف المعطاة في المسألة نتبع
معادلة نيرنست ونطبقها على التفاعل الكلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{Hg}})^2 \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})}{(a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}) \cdot (a_{\text{Zn}})}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{zF} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Cl}^-})^2 \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0306 - \frac{0.0591}{2} \log (0.1)^2 \cdot (0.01)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1488 \text{ V}$$

ونلاحظ أننا عوضنا بفعالية المادة النقية بالوحدة ($a = 1$). والعلاقة
بين الفعالية (a) والتركيز المولالي (m) أو المولاري (M) يرتبط
بالعلاقة التالية :

$$a = F \cdot m$$

$$a = F \cdot M$$

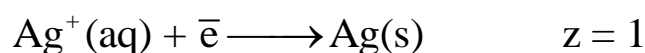
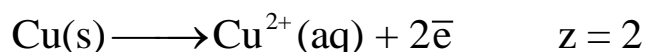
حيث (F) هو معامل الفعالية.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

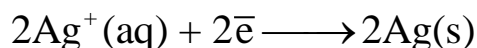
إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وحيثما يفترض أن قيمة معامل الفعالية تساوي الوحدة، فيعوض عن قيم الفعالية بقيم المولالية أو المولارية. غير أن افتراض الوحدة لمعامل الفعالية لا يكون صحيحاً أو مقبولاً إلا في المحاليل المخففة، لأنه مرتبط بقوة التجاذب في المحلول التي تتلاشى بالتخفيف.

مثال (٤-٥)



بينما عند تطبيق معادلة نيرنست على التفاعل الكلي فإن (z) تكون للتفاعل الكلي بعد توحيد عدد الإلكترونات في كلا المعادلتين :



ln : اللوغاريتم الطبيعي = $\log 2.303$ (2.303 اللوغاريتم العشري).

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

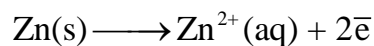
إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

- الجهد القياسي للقطب ($E_{\text{Electrode}}^{\circ}$) الموجود في جدول السلسلة الكهروكيميائية يكون مقصوراً على التركيز (الفعالية) المساوية للوحدة، وفي حالة الغازات تقتصر على الضغوط المساوية لجو واحد (1 atm).
- ويختلف الجهد للقطب باختلاف التركيز أو الضغط عن الوحدة، ويعطى حينئذ جهد القطب الرمز (E).
- وعندما يكون التركيز غير الوحدة فإنه يمكن حساب جهد القطب ($E_{\text{Electrode}}$) أو جهد الخلية (E_{cell}) باستخدام معادلة وولتر نيرنست والمعروفة بمعادلة نيرنست (Nernst Equation)

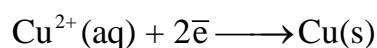
الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٦-٤)



$$Q = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})}{1} = (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

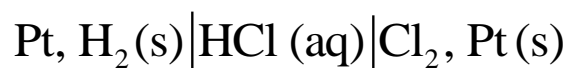


$$Q = \frac{1}{(a_{\text{Cu}^{2+}})}$$

حيث (a) تعبر عن التركيز بالفعالية.

مثال (٧-٤)

افتراض الخلية التالية (Hydrogen – Chlorine) :

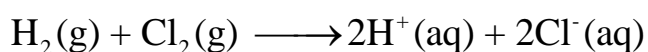
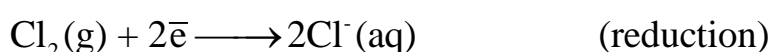
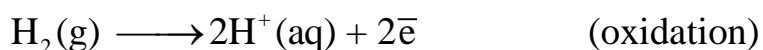


أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

الحل

أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي



الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وحيث أن : $z = 2$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2}{(a_{H_2}) \cdot (a_{Cl_2})}$$

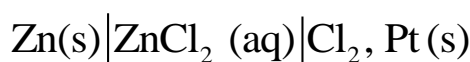
ويمكن استخدام الضغط الجزئي للكلور والهيدروجين بدلاً من التركيز، فإذا كان ضغط كل من الكلور والهيدروجين يساوي الوحدة فإن :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2}{(P_{H_2}) \cdot (P_{Cl_2})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log (a_{H^+})^2 \cdot (a_{Cl^-})^2$$

مثال (٤-٨)

افتراض الخلية التالية :



أ) أكتب تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي وفقاً لترميز الخلية.

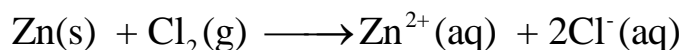
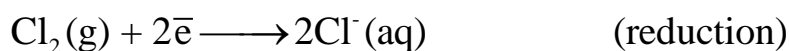
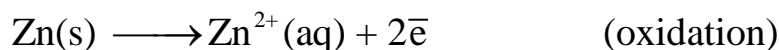
ب) أكتب معادلة حساب جهد الخلية بدلالة الفعالية (a) والضغط الجزئية (P).

الحل

أ) تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي



وحيث أن (z = 2) :

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^{-}})^2}{(a_{\text{Zn}})(a_{\text{Cl}_2})}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^{-}})^2}{(a_{\text{Zn}} = 1)(P_{\text{Cl}_2} = 1)}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log (a_{\text{Zn}^{2+}})(a_{\text{Cl}^{-}})^2$$

مثال (٩-٤)

احسب جهد الخلية المكونة من خلية مماثلة لخلية دانيال ولكن عند تركيز قدره (0.001M) من أيونات الخارصين. اعتبر تركيز أيونات النحاس تساوي (1 M)، ودرجة الحرارة (298 K).

علماً بأن جهود الإختزال القياسية للأقطاب :

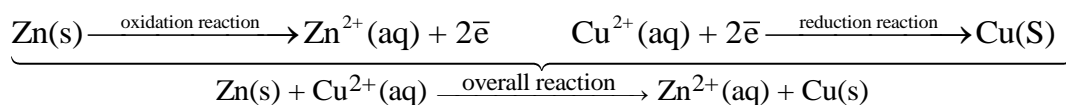
$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V})$$

الحل

أولاً معادلة التفاعل الكلي هي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

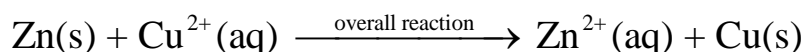
إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي



وبتطبيق معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية للتفاعل الكلي :

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^0}_{E_{\text{Cell}}^0 = E_{\text{Cathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0} - \frac{R T}{Z F} \ln Q$$

وعند تطبيق درجة الحرارة (25 °C) يمكن استخدام المعادلة المبسطة



$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^0}_{E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0} - \frac{0.0591}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cell}}^0}_{E_{\text{cell}}^0 = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0591}{Z = 2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \log 0.001)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 - (0.02955 \times (-3))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.10 + 0.08865$$

$$E_{\text{cell}} = 1.18865 \text{ V}$$

$$E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V}$$

ومن هذا المثال يتضح أن جهد الخلية :

• القياسي يساوي ($E_{\text{cell}}^0 = 1.10 \text{ V}$) عندما تكون التراكيز :

$$([\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M})$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

- ولكن عند تغيير التركيز الى $([Zn^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [Cu^{2+}] = 1 \text{ M})$

فإن جهد الخلية يساوي : $(E_{\text{cell}} = 1.19 \text{ V})$

مما يعني أن جهد هذه الخلية يمكن زيادته بزيادة تركيز المواد المتفاعلة (Cu^{2+}) أو تقليل تركيز المواد الناتجة (Zn^{2+}) أو كليهما. والجدول (١-٤) يوضح تأثير تغيير تركيز أيوني (Zn^{2+}, Cu^{2+}) على جهد الخلية :

جدول (١-٤) تغير جهد الخلية $(Zn - Cu)$ مع تغير تركيز كل من أيوني الخارصين والنحاس عند درجة الحرارة (298 K)

$[Cu^{2+}], \text{M}$	$[Zn^{2+}], \text{M}$	$[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$
0.1	100	1.16
1.0	10	1.13
0.1	10	1.13
1.0	1	1.10
0.10	1	1.10

مثال (١٠-٤)

ما النسبة بين تركيزي (Cu^{2+}, Zn^{2+}) التي عندها تكون خلية دانيال قد اضمحلت. افترض أن درجة حرارة الغرفة (298 K) .

الحل

كون الخلية اضمحلت فإن هذا يعني أن جهدها يساوي صفراً $(E_{\text{cell}} = 0)$ وبالتالي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزلي

$$E_{\text{Cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^0}_{E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0} - \frac{0.0592}{Z} \log Q$$

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{cell}}^0}_{E_{\text{cell}}^0 = 0.337 - (-0.7628) = 1.10} - \frac{0.0592}{Z = 2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$0 = 1.10 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow 1.10 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$1.10 = 0.0296 \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \Rightarrow \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1.10}{0.0296}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 37.162 \Rightarrow \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.45 \times 10^{37}$$

مثال (٤-١١)

احسب جهد الخلية التالية :

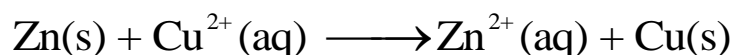


علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V})$$

الحل

أولاً نكتب التفاعل الكلي للخلية :



ثم نحسب قيمة Q كما يلي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$Q = \frac{(0.1)}{(0.2)}$$

حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}$$

cathode anode

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.34 \text{ V} - (-0.76) = 1.1 \text{ V}$$

وبالتطبيق في معادلة نيرنست عند درجة حرارة 25 °C :

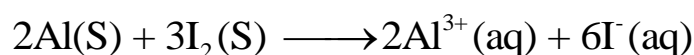
$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.1}{0.2} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.109 \text{ V}$$

مثال (٤-١٢)

احسب مقدار الجهد للخلية التي يحدث بها التفاعل التالي :

علماً بأن التراكيز : $[\text{Al}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{I}^{-}] = 0.01 \text{ mol/L}$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

وجهود الإختزال القياسية : $(E_{Al}^{\circ} = -1.66 \text{ V}, E_{I_2}^{\circ} = 0.54 \text{ V})$.

الحل**١- نحسب جهد الخلية القياسي**

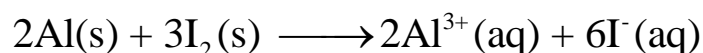
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{I_2}^{\circ} - E_{Al}^{\circ}$$

cathode anode

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.54 - (-1.66)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.2 \text{ V}$$

٢- من خلال التفاعل الكلي فإن عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل هو $(Z = 6)$.

٣- حساب Q :

$$Q = [Al^{3+}]^2 \times [I^{-}]^6$$

$$Q = (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

ويمكن حساب جهد الخلية بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 2.2 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{6 \times 96500} \ln (0.1)^2 \times (0.01)^6$$

$$E_{\text{cell}} = 2.34 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

مثال (٤-١٣)

خلية كهروكيميائية تتكون من قطب فضة مغمور في محلول كبريتات الفضة تركيزه (0.005 M)، وقطب نحاس مغمور في محلول كبريتات نحاس تركيزه (0.01 M)، فإذا علمت أن جهود الاختزال

القياسية : ($E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}$)

(أ) أكتب التفاعلات الحادثة عند كل قطب.

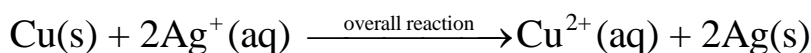
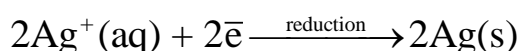
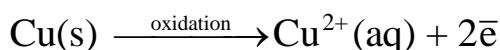
(ب) احسب جهد الخلية القياسي.

(ج) احسب رانز التفاعل

(د) احسب جهد الخلية عند التراكيز المذكورة.

الحل

(أ) التفاعلات عند الأقطاب :



(ب) قيمة جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Cu}}^{\circ}$$

cathode anode

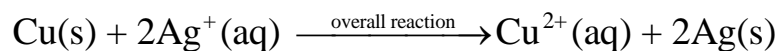
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - 0.34$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.46 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ج) قيمة رائز التفاعل :



$$Q = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$Q = \frac{(0.01)}{(0.005)^2}$$

د) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{\text{cell}} = 0.46 - \frac{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.01}{(0.005)^2} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = 0.38 \text{ V}$$

مثال (٤-١٤)

التفاعل التالي يمثل خلية كهربائية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.34 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = - 0.43 \text{ V})$$

أ) احسب الجهد القياسي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية عند التراكيز :

$$[\text{Cd}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ج) احسب النسبة بين تركيزي أيونات الكادميوم والنحاس $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر ($E_{cell} = 0$)

الحل

معادلة التفاعل : $Cd(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cd^{2+}(aq) + Cu(s)$

أ) حساب الجهد القياسي للخلية :

$$E_{cell}^{\circ} = E_{Cu}^{\circ} - E_{Cd}^{\circ}$$

cathode anode

$$E_{cell}^{\circ} = 0.34 - (-0.43)$$

$$E_{cell}^{\circ} = 0.77 \text{ V}$$

ب) حساب جهد الخلية عند التراكيز المعطاة باستخدام معادلة

نيرنست :

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$E_{cell} = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{cell} = 0.859 \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ج) النسبة بين تركيزي $\frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ عندما يؤول جهد الخلية الى الصفر ($E_{cell} = 0$):

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500} \ln Q$$

$$0 = 0.77 - 0.013 \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{0.77}{0.013} = 59.23$$

$$Q = \frac{[Cd^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = e^{59.23} = 5.29 \times 10^{25}$$

مثال (٤-١٥)

لديك الخلية التالية :



- أ) أكتب التفاعلات عند الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية.
- ب) احسب الجهد القياسي للخلية، علماً بأن جهود الإختزال القياسية ($E_{Ag}^{\circ} = 0.8 \text{ V}$, $E_{Pb}^{\circ} = -0.13 \text{ V}$)

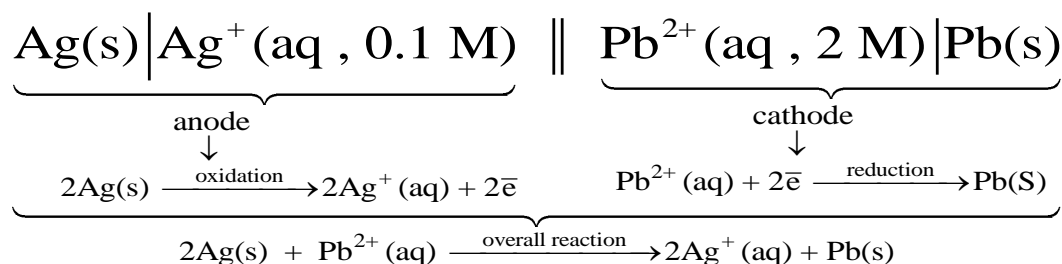
ج) عندما يكون ($E_{cell} = 1.6 \text{ V}$) فاحسب $[Pb^{2+}]$ في نصف خليته.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

(أ) تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية :

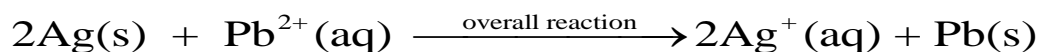


(ب) حساب الجهد القياس للخلية وفقاً للترميز :

$$\begin{array}{c}
 \underbrace{\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}, 0.1 \text{ M})}_{\text{anode}} \parallel \underbrace{\text{Pb}^{2+}(\text{aq}, 2 \text{ M}) / \text{Pb(s)}}_{\text{cathode}} \\
 E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Ag}} \\
 E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.13 - (+0.8) \\
 E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.93 \text{ V}
 \end{array}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

(ج) حساب تركيز الرصاص عندما ($E_{\text{cell}} = 1.6 \text{ V}$):

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln Q$$

$$1.6 = (-0.93) - \frac{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})}{2 \times 96500 \text{ C}} \ln Q$$

$$1.6 = -0.93 - 0.0128 \ln Q$$

$$0.0128 \ln Q = -0.93 - 1.6$$

$$\ln Q = \frac{-0.93 - 1.6}{0.0128}$$

$$\ln Q = \frac{-2.53}{0.0128}$$

$$\ln Q = -197.66$$

$$Q = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$Q = \frac{[\text{Ag}^{+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{(0.1)^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1.44 \times 10^{-86}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 6.94 \times 10^{-83} \text{ M}$$

مثال (٤-١٦)

أ) احسب جهد الخلية المكونة من خلية دانيال ولكن عند تركيز

قدره (0.001 M) من أيونات الخارصين (Zn^{2+}) ، اعتبر أن

تركيز أيونات النحاس = 1 M

علماً بأن : ($R = 8.314 \text{ J/K.mol}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $F = 96500 \text{ C}$)

وجهود الإختزال القياسية هي :

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V})$$

(ب) ما النسبة بين تركيزي $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C).

الحل

بتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = \left(\underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}} \right) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right)$$

$$E_{\text{cell}} = ((0.337 - (- 0.7628)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{1} \right))$$

$$E_{\text{cell}} = 1.0998 + 0.0888$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1886 \text{ V}$$

وهذا يعني أن جهد الخلية في التراكيز السابقة قد زاد بمقدار (0.09 V) عن قيمة الجهد القياسي (1.1 V)، وهذا يعني أن التركيز للأيونات يؤثر في قيمة جهد الخلية زيادة (كما في مثالنا) أو نقصاً.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

(ب) حساب النسبة بين تركيزي $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ التي تكون عندها خلية

دانيال قد اضمحلت (عند 25 °C):

اضمحلال الخلية يعني توقفها عن الشغل وهذا عند $(E_{cell} = 0)$ ،

وبالتالي لمعرفة النسبة $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$ نستعمل معادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$0 = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \Rightarrow 1.1 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

$$\log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1.1}{(0.0296)} = 37.16$$

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \text{shift log } 37.16 = 1.445 \times 10^{37}$$

مثال (٤-١٧)

(أ) احسب جهد الخلية الآتية عند (25 °C) :



علماً بأن جهود الاختزال القياسية :

$$(E_{Sn}^{\circ} = - 0.136V, E_{Pb}^{\circ} = - 0.126 V)$$

و $(R = 8.314 \text{ J/mol K}, F = 96500 \text{ C})$

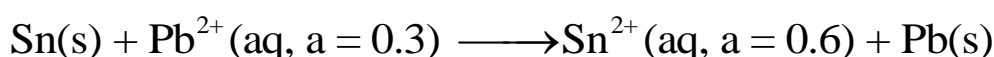
الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

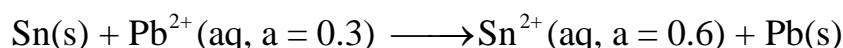
- (ب) احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية.
- (ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية وقارنها بالتغير في الطاقة الحرة للتفاعل عند الظروف الغير قياسية.

الحل

تفاعل الخلية السابقة يكون على النحو التالي :

ولحساب جهد الخلية في التراكيز المعطاة ($[\text{Sn}^{2+}] = 0.6$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.3$)

نطبق معادلة نيرنست كما يلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 \times (8.314 \text{ V} \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K}}{2 \text{ mol } e^{-} \times 96500 \text{ C}} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

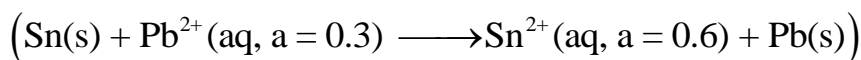
$$E_{\text{cell}} = (-0.126 - (-0.136)) - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \log \frac{0.6}{0.3}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.01 - \frac{0.0592}{2} \log 2$$

$$E_{\text{cell}} = 1.089 \times 10^{-3} \text{ V}$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

ب) حساب التغير في الطاقة الحرة للتفاعل:

$$\Delta G = - n E F$$

$$\Delta G = - 2 \times (1.089 \times 10^{-3}) \times 96500$$

$$\Delta G = - 210.177 \text{ J}$$

ج) حساب التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - n E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$$

يلاحظ أن التغير في الطاقة الحرة ($\Delta G = - 210.177 \text{ J}$) للتفاعل أقل من التغير في الطاقة الحرة القياسية ($\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$) لنفس التفاعل عندما تكون فعالية كل من المواد المتفاعلة والنااتجة مساوية للوحدة. ويعود سبب ذلك إلى أن الفعالية للمواد الناتجة ($a = 0.6$) أكبر من الفعالية للمواد المتفاعلة ($a = 0.3$).

مثال (٤-١٨)

احسب الجهد القطبي لكل من النحاس والخرصين في خلية تتألف منهما في تراكيز :

$$([\text{Zn}^{2+}] = 0.01 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 0.001 \text{ M}) \text{ (أ)}$$

$$([\text{Zn}^{2+}] = 0.001 \text{ M}, [\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}) \text{ (ب)}$$

عند درجة حرارة (25°C) علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

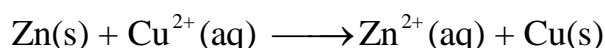
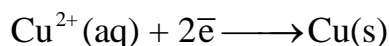
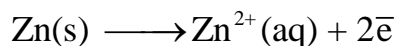
$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7630 \text{ V})$$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

الحل

التفاعلات في هذه الخلية (خلية دانيال) على النحو التالي :



يمكن حل هذه المسألة بطريقتين :

الطريقة الأولى :

التطبيق في معادلة نيرنست الخاصة بجهد الخلية كما يلي :

([Zn ²⁺] = 0.001 M, [Cu ²⁺] = 0.01M)	([Zn ²⁺] = 0.01 M, [Cu ²⁺] = 0.001M)
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}$	$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ}$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = (0.337 - (-0.7630)) - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.001}{0.01} \right)$	$E_{\text{cell}} = 1.1 - \frac{0.0591}{2} \log \left(\frac{0.01}{0.001} \right)$
$E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	$E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزالي

الطريقة الثانية

وفيها نحسب جهد كل قطب على حدة ومن ثم نطبق العلاقة :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.001$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.001)$ $E_{\text{Zn}} = -0.8520$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.01}$ $E_{\text{Cu}} = 0.2780$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.2780 - (-0.8520)$ $E_{\text{cell}} = 1.130 \text{ V}$	
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $[\text{Zn}^{2+}] = 0.01$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $[\text{Cu}^{2+}] = 0.001$
$\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e}$ $E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.0591}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$ $E_{\text{Zn}} = -0.7630 + \frac{0.0591}{2} \log (0.01)$ $E_{\text{Zn}} = -0.822 \text{ V}$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu(s)}$ $E_{\text{Cu}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $E_{\text{Cu}} = 0.337 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{0.001}$ $E_{\text{Cu}} = 0.248$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$ $E_{\text{cell}} = 0.248 - (-0.822)$ $E_{\text{cell}} = 1.07 \text{ V}$	

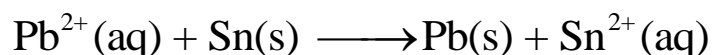
ويلاحظ أن كلا الطريقتين أعطتا الناتج نفسه.

الفصل الرابع : العلاقة بين الجهد والتركيز

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤-١٩)

إذا علمت أن التفاعل الكلي لخلية تتكون من قطبي قصدير وورصاص تمثله المعادلة التالية :



احسب القوة الدافعة الكهربائية للخلية تحت هذه الظروف :

(أ) عند الظروف القياسية لكلا القطبين. $([Sn^{2+}] = [Pb^{2+}])$

(ب) عند التراكيز: $[\text{Sn}^{2+}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$:

(ج) عند التراكيز: $[\text{Sn}^{2+}] = 0.4 \text{ mol/L}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 0.005 \text{ mol/L}$

وفي كل الحالات الثلاث عين اتجاه التفاعل.

[illegible]

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس

ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة

الكهربائية

العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي $(E_{\text{cell}}^{\circ})$ 05th Chapter*Determination of Equilibrium Constant From
EMF Measurement**The Relationship Between
Equilibrium Constant
and $(E_{\text{cell}}^{\circ})$*

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس**ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربائية****Equilibrium Constant From EMF Measurement****العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية القياسي (E_{cell}°)****The Relationship Between Equilibrium Constant****and (E_{cell}°)**

- الخلية عبارة عن قطبين موصولين ببعضهما البعض، وأحدهما قبل التوصيل أعلى في جهد الاختزال من الآخر. بمعنى أنهما مهيبان لحظة التوصيل لأن تسري الإلكترونات في الجزء الخارجي من الدائرة الكهربائية من القطب الأغني بالإلكترونات وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الأفقر بالإلكترونات وهو الأعلى في جهد الاختزال.

- أما جهد الخلية لحظة التوصيل وهو :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

فيمثل الفرق بين هذين الجهدين عند تلك اللحظة فور وصل قطبي الخلية حيث تسري الإلكترونات من القطب الغني بها وهو الأخفض في جهد الاختزال إلى القطب الفقير بها وهو الأعلى في جهد الاختزال.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- ويبدأ جهد الخلية لحظة توصيل أقطابها بالإنخفاض بمرور الزمن إلى أن يتساوى فيها القطبان في الجهد وذلك حينما يتوقف سريان الإلكترونات بفعل عدم وجود فرق في الوجود الإلكتروني (الكثافة الإلكترونية) على القطبين.
- لقد اختل التوازن القائم عند القطبين لحظة توصيلهما ببعضهما البعض، وكانت قيمة جهد الخلية (قوتها الكهربائية الدافعة) تساوي الفرق $(E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}})$ ، ولكن هذا التوازن المختل يستعاد تدريجياً حتى يتحقق في نهاية المطاف. وخلال ذلك تتناقص القوة الدافعة الكهربائية حتى تتلاشى وتصبح صفراً عند التوازن. وتوصف الخلية عندئذ بأنها ميتة أو منهكة (exhausted cell).
- على ضوء ما سبق فإن جهد الخلية لحظة التوصيل تحدده معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

- وطاقتها الحرة تحددها معادلة فانت هوف :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

• وعند التوازن فإن :

$$E = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = K$$

أي أن :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

حيث أن :

$$\text{معادلة نيرنست عند التوازن.} \left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \right)$$

و $\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$ معادلة فانت هوف عند التوازن.

• ولقد سبق وأن أخذنا العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

وبمساواة العلاقتين :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K \text{ \& } \Delta G^{\circ} = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow - R T \ln K = - Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$R T \ln K = Z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\therefore K = e^{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F / R T}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E_{cell}° كما يلي :

$$R T \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{z F} \ln K$$

وبالتالي فإن العلاقة بين جهد الخلية القياسي وثابت الإتزان (K)

تلخصها العلاقة :

$$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

أو

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K$$

والعلاقة الأخيرة $\left(E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{ZF} \ln K \right)$ من أهم الطرق لحساب جهد

الخلية القياسي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

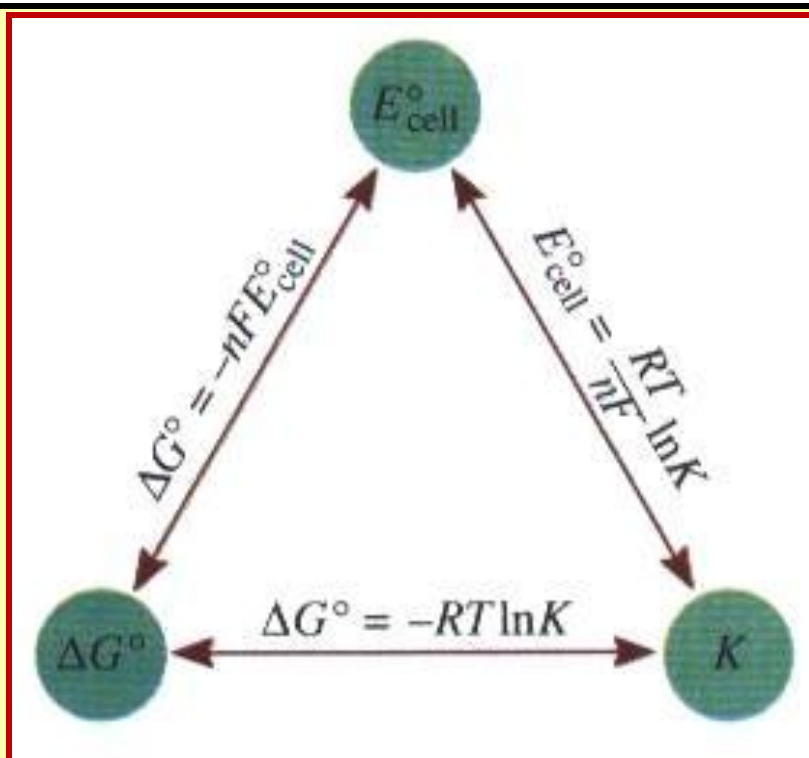


Fig. (5-1) : Relationships among E°_{cell} , K and ΔG°

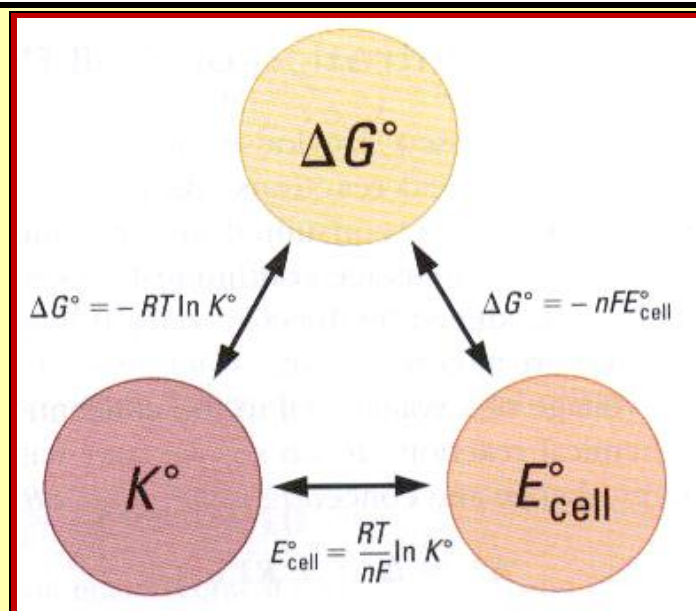


Fig. (5-2) : The relationships linking ΔG° , E°_{cell} , K . Given any one of the values, the other two can be calculated.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (١-٥)

احسب ثابت التوازن للتفاعل التالي عند (25 °C) :

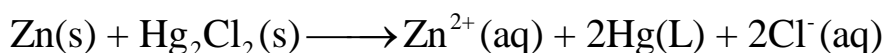
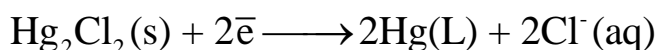
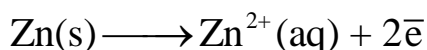


علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V}, E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} = 0.2678 \text{ V})$$

الحل

لكي نحسب ثابت التوازن لا بد من كتابة التفاعل الكلي للخلية كما يلي :

ويمكن حساب ثابت الاتزان بطريقتين :

الطريقة الثانية	الطريقة الأولى
<p>يمكن حساب ثابت التوازن من خلال حساب قيمة الطاقة الحرة القياسية كما يلي :</p> $\Delta G^{\circ} = -z E^{\circ} F$ $\Delta G^{\circ} = -2 \times (0.2678 - (-0.7628)) \times 96500$ $\Delta G^{\circ} = -198905.8 \text{ J}$	$\ln K = \frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$ $k = e^{\left(\frac{Z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T} \right)}$ $k = e^{\left(\frac{2 \times (0.2678 - (-0.7628)) \times 96500}{8.314 \times 298} \right)}$ $k = e^{(80.28)}$ $k = 7.331 \times 10^{34}$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومنها يمكن حساب ثابت التوازن وفقاً للعلاقة :

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K$$

$$- 198905.8 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 198905.8}{- 8.314 \times 298} \right)}$$

$$K = e^{80.28}$$

$$K = 7.331 \times 10^{34}$$

مثال (٢-٥)

إذا علمت أن الجهد القياسي لقطب الفضة أيونات الفضة (Ag^+/Ag) يساوي (0.7991 V)، وأن حاصل إذابة ملح بروميد الفضة ($K_{\text{sp}} = 4.95 \times 10^{-13}$) فاحسب الجهد القياسي لقطب الفضة/بروميد الفضة ($\text{Ag}, \text{AgBr}/\text{Br}^-$).

الحل

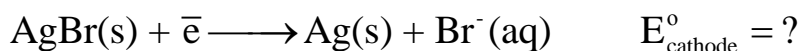
حاصل الإذابة لمُح بروميد الفضة هو ثابت الإتزان للتفكك التالي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

والتفاعلات التي تحدث في الخلية السابقة هي :



ويمكن حساب جهد المهبط من العلاقة :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

ولكن جهد المهبط غير معلوم بل هو المطلوب. وبالتالي فإننا

نحسب جهد الخلية القياسي بمعلومة ثابت الإتزان (حاصل الإذابة)

كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln (4.95 \times 10^{-13})$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.7275 \text{ V}$$

ومن هذه القيمة يمكن حساب جهد المهبط :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ}$$

$$- 0.7275 = E_{\text{cathode}}^{\circ} - (0.7991)$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = - 0.7275 + 0.7991$$

$$E_{\text{cathode}}^{\circ} = + 0.0716 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٥)

احسب ثابت التوازن (K) للتفاعل الحادث في خلية دانيال :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

الحل

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{R T}$$

$$\ln K = \frac{2 \times (0.337 - (- 0.7628)) \times 96500 \text{ C}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times (298 \text{ K})} = 85.69$$

$$K = e^{85.69} = 1.64 \times 10^{37}$$

مثال (٤-٥)

خلية كهربائية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية هي :

$$(E_{\text{Ni}}^{\circ} = - 0.25 \text{ V}, E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V})$$

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أكتب :

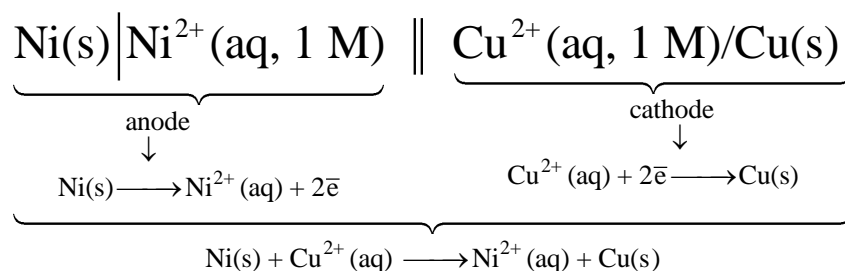
أ) تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي للخلية.

ب) احسب جهد الخلية القياسي

ج) احسب التغير في طاقة جيبس الحرة ΔG°

الحل

أ) كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال والتفاعل الكلي :



ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^\circ = \underbrace{E_{\text{cathode}}^\circ}_{\text{Cu}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^\circ}_{\text{Ni}}$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.337 - (-0.25)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.587 \text{ V}$$

ج) حساب التغير في طاقة جيبس الحرة:

$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.587) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -113291 \text{ J}$$

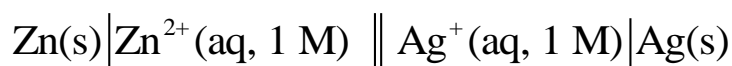
$$\Delta G^\circ = -113.3 \text{ kJ}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥-٥)

خلية على الصورة :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.764 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V})$$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

(ب) احسب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا أصبح جهد الخلية (0 V).

الحل

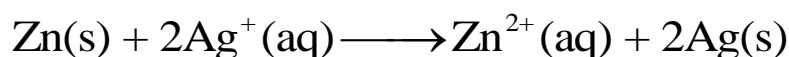
(أ) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}}_{\text{Zn}}$$

$$E = 0.799 - (- 0.764) = 1.563 \text{ V}$$

(ب) حساب نسبة التركيز $\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]}$ إذا صار جهد الخلية صفر فولت:

التفاعل الكلي للخلية :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق معادلة نيرنست :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$0 = 1.563 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$1.563 = \frac{0.0591}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.563}{0.02955}$$

$$\log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 52.89$$

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 7.76 \times 10^{52}$$

مثال (٥-٦)

لديك الخلية التالية :



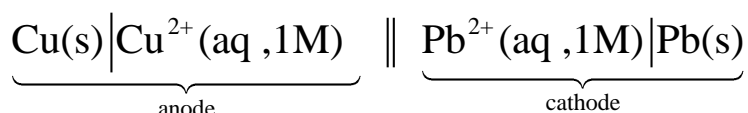
فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V})$$

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- (أ) احسب جهد الخلية القياسي بناء على الترميز.
- (ب) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG° بناء على الترميز.
- (ج) احسب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي.

الحل**(أ) حساب جهد الخلية القياسي وفقاً للترميز:**

$$E_{\text{cell}}^\circ = \underbrace{E_{\text{cathode}}^\circ}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^\circ}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.126 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.463 \text{ V}$$

(ب) حساب التغير في الطاقة الحرة وفقاً للترميز :

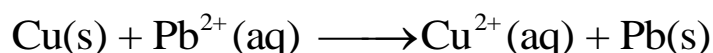
$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (-0.463) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = +89359 \text{ J}$$

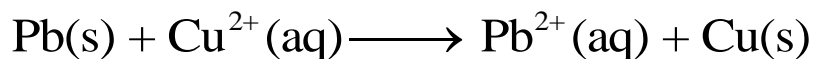
$$\Delta G^\circ = 89.4 \text{ kJ}$$

وتدل القيمة الموجبة للتغير في الطاقة الحرة القياسية على أن التفاعل في الترميز غير تلقائي :



الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بينما التفاعل التلقائي هو العكسي :**ويكون الترميز له :**

ويكون التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل التلقائي

$$\Delta G^{\circ} = - 89.4 \text{ kJ}$$

(ج) حساب ثابت الإتزان في حالة التفاعل التلقائي :

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT}$$

$$\ln K = - \frac{89.4 \times 10^3 \text{ J}}{(8.314 \text{ J/K.mol}) \times 298}$$

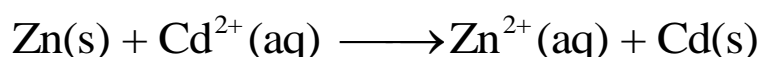
$$K = e^{36.084} = 4.69 \times 10^{15}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-٥)

لديك التفاعل التالي الذي يمثل خلية كهربائية مكونة من الزنك والكادميوم :



(أ) أكتب تفاعلات كل من الأنود والكاثود والتفاعل الكلي.

(ب) احسب جهد الخلية القياسي علماً بأن جهود الإختزال القياسية

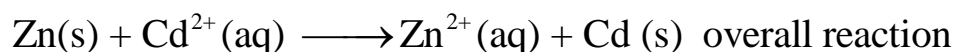
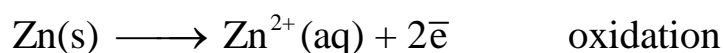
هي : $(E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}, E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4 \text{ V})$

(ج) احسب ثابت الإتزان K

(د) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية.

الحل

(أ) تفاعلات الأنود والكاثود :



الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) حساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cd}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.4 - (-0.76)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$$

(ج) حساب ثابت الإتزان :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\frac{2 \times 0.36 \times 96500}{8.314 \times 298}}$$

$$K = 1.51 \times 10^{12}$$

(د) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسي :

$$\Delta G^{\circ} = -z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 0.36 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -69480 \text{ J}$$

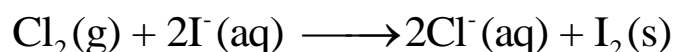
$$\Delta G^{\circ} = -69.480 \text{ kJ}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥-٨)

لديك التفاعل التالي :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V}, E_{\text{I}_2}^{\circ} = 0.53 \text{ V})$$

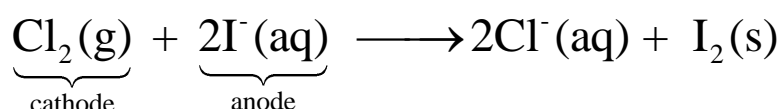
(أ) احسب جهد الخلية القياسي.

(ب) احسب ثابت الإتزان.

(ج) احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG°

الحل

(أ) حساب جهد الخلية القياسي :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.53$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.83 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) حساب ثابت الاتزان :

$$Z E_{\text{cell}}^{\circ} F = RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{z E_{\text{cell}}^{\circ} F}{RT}$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.83 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 64.66$$

$$K = e^{64.66}$$

$$K = 1.21 \times 10^{28}$$

(ج) حساب التغير في الطاقة الحرة القياسية :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

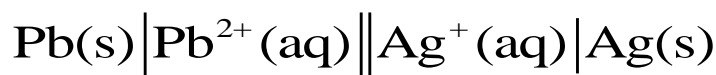
$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.83 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 160190 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 160.190 \text{ kJ}$$

مثال (٩-٥)

حسب الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.13 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V})$$

(أ) احسب جهد الخلية القياسي (E_{cell}°)

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

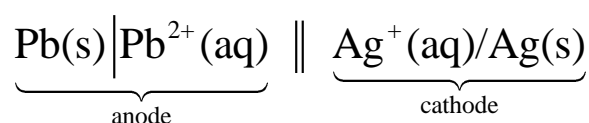
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) احسب ثابت الإتزان.

ج) التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°)

الحل

أ) حساب جهد الخلية القياسية :



$$E_{\text{cell}}^\circ = \underbrace{E_{\text{cathode}}^\circ}_{\text{Ag}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^\circ}_{\text{Pb}}$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.8 - (-0.13)$$

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.93 \text{ V}$$

ب) حساب ثابت الاتزان:

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.93 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 72.45$$

$$K = e^{72.45} = 2.9 \times 10^{31}$$

ج) التغير في الطاقة الحرة :

$$\Delta G^\circ = -z E_{\text{cell}}^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 0.93 \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -179490 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -179.490 \text{ kJ}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥-١٠)

لديك الخلية التالية :



فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.76 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.13 \text{ V})$$

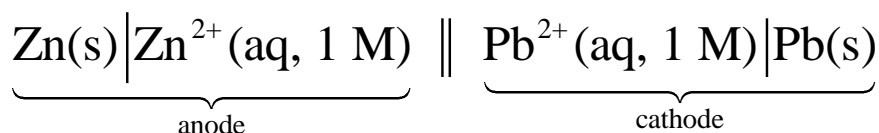
أ) احسب جهد الخلية القياسي

ب) احسب ثابت الإتزان.

ج) احسب التغير في الطاقة الحرة ΔG°

الحل

أ) حساب جهد الخلية :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Zn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.13 - (- 0.76) = 0.63 \text{ V}$$

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) حساب ثابت الإتزان K :

$$RT \ln K = z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$8.314 \times 298 \ln K = 2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\ln K = \frac{2 \times 0.63 \times 96500}{8.314 \times 298}$$

$$\ln K = 49.08$$

$$K = e^{49.08} = 2.07 \times 10^{21}$$

ج) حساب التغير في الطاقة الحرة

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.63 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 121590 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 121.590 \text{ kJ}$$

وبما أن قيمة الطاقة الحرة بالسالب فالتفاعل تلقائي.

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥-١١)

لديك الخلية التالية : $\text{Al(s)}|\text{Al}^{3+}(\text{aq}, 1\text{M})||\text{Ag}^{+}(\text{aq}, 1\text{M})|\text{Ag(s)}$

فإذا علمت أن جهود الإختزال القياسية :

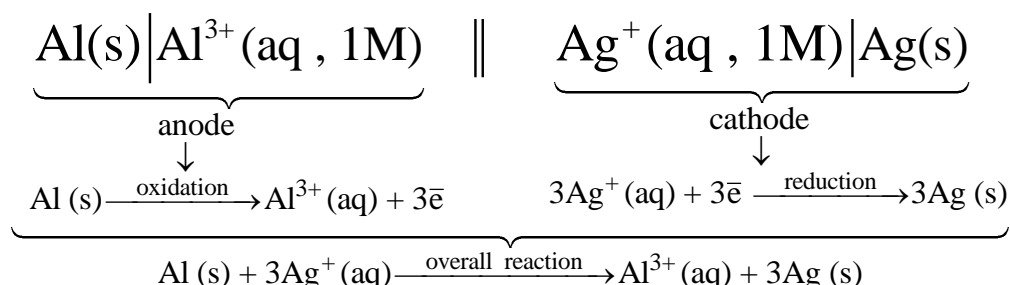
$$(E_{\text{Al}}^{\circ} = -1.67 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.8 \text{ V})$$

أ) أكتب تفاعلات الأقطاب والتفاعل الكلي للخلية

ب) احسب جهد الخلية القياسي.

ج) احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للخلية ΔG°

الحل



ب) ولحساب جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{Ag}}^{\circ} - E_{\text{Al}}^{\circ}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.8 - (-1.67)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2.47 \text{ V}$$

ج) ويكون التغير في الطاقة الحرة القياسية :

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

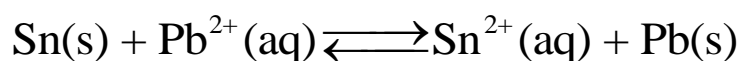
$$\Delta G^{\circ} = - 3 \times 2.47 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715065 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 715.065 \text{ kJ}$$

مثال (١٢-٥)

احسب من بيانات القوة الدافعة الكهربائية ثابت الإتزان للتفاعل بين القصدير والرصاص وأيوناتهما :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Sn}}^{\circ} = - 0.136 \text{ V}, E_{\text{Pb}}^{\circ} = - 0.126 \text{ V})$$

الحل

أولاً: نحسب جهد الخلية القياسي كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Pb}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Sn}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.126 - (- 0.136)$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.01 \text{ V}$$

ثانياً : حسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

الفصل الخامس : حالة التوازن الترموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.01 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1930 \text{ J}$$

ولحساب ثابت الاتزان نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 1930 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

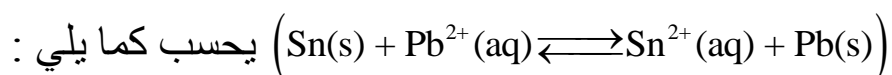
$$\ln K = \frac{- 1930}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 1930}{- 8.314 \times 298} \right)}$$

$$K = e^{0.779}$$

$$K = 2.18$$

ومن المعلوم أن ثابت الإتزان للتفاعل



$$K = \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 2.18$$

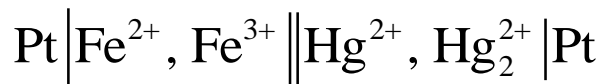
وشرحاً لذلك بعبارة أخرى نتبين أنه إذا أضيف القصدير الى محلول ملح رصاص نحصل على حالة اتزان تكون فيها فعالية أيونات القصدير أكبر من فعالية أيونات الرصاص بما يصل الى (2.18) مرة.

مثال (٥-١٣)

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

في الخلية التالية :

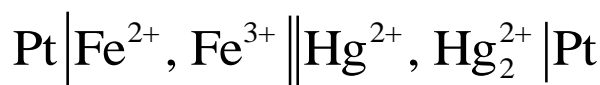


وضح إلى أي مدى يمكن أن يختزل أيون الزئبقك بإضافة أيون الحديدوز عند (25 °C) علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

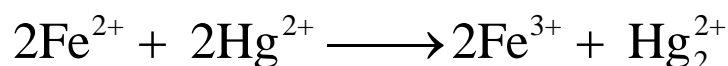
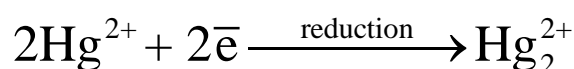
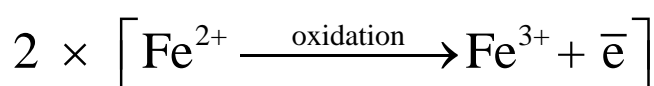
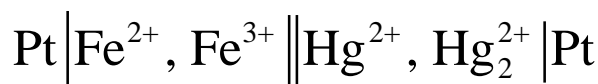
$$\left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}, E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} = 0.910 \text{ V} \right)$$

الحل

تفاعل الخلية



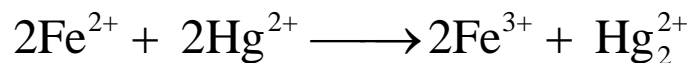
يمكن كتابته على النحو التالي :



نحسب أولاً جهد الخلية القياسي :

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

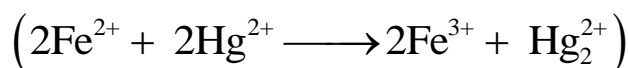


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}} - E_{\text{anode}}^{\circ}_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.910 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.139 \text{ V}$$

ثانياً : نحسب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية



$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 1 \times 0.139 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 13413.5 \text{ J}$$

ولحساب ثابت الإتزان K :

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K$$

$$- 13413.5 = - 8.314 \times 298 \ln K$$

$$\ln K = \frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298}$$

$$K = e^{\left(\frac{- 13413.5}{- 8.314 \times 298} \right)}$$

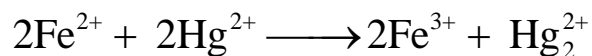
$$K = e^{5.414}$$

$$K = 224.53$$

وهذه القيمة يمكن الحصول عليها من قسمة فعالية النواتج على المتفاعلات كما يلي :

الفصل الخامس : حالة التوازن التيرموديناميكي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{Hg}_2^{2+}})}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^2 (a_{\text{Hg}_2^{2+}})} = 224.54$$

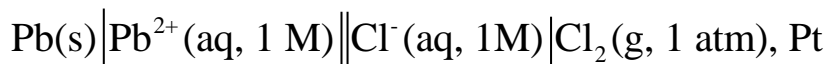
وهذا الحساب يوضح أن أيون الحديدوز (Fe^{2+}) يختزل أيون الزئبقيك (Hg_2^{2+}) إلى الحد الذي تصبح فيه حالة ضرب مربع تركيز أيون الحديدك وتركيز أيون الزئبقوز أكبر من حاصل ضرب مربع تركيز أيون الحديدوز في مربع تركيز أيون الزئبقيك بمقدار (224.54).

الفصل الخامس : حالة التوازن الثيرموديناميكي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

أكتب معادلات الأنود والكاثود والخلية للخلايا الجلفانية الفولتية التي

تتكون من أزواج الأقطاب التالية، ثم احسب $(E^0_{\text{cell}}, \Delta G)$.



علماء بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\begin{pmatrix} E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7628 \text{ V}, & E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.403 \text{ V} \\ E_{\text{Pb}}^{\circ} = -0.126 \text{ V}, & E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.358 \text{ V} \\ E_{\text{Ni}}^{\circ} = -0.23 \text{ V}, & E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V} \end{pmatrix}$$

[illegible]

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس

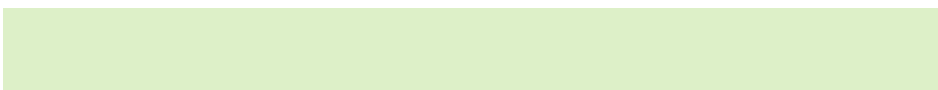
حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية

من قياس القوة الدافعة الكهربائية

”تغيرات الإنثالبي والانتروبي“

06th Chapter

Changes of Enthalpy and Entropy



الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والانتروبي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس**حساب بعض دوال الديناميكا الحرارية****من قياس القوة الدافعة الكهربائية****تغيرات الإنثالبي والانتروبي**

(Enthalpy and Entropy Changes)

من الديناميكا الحرارية فإن العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة (ΔG) لأي عملية ما والتغير في المحتوى الحراري (ΔH) لهذه العملية يحدد من معادلة جيبس - هيلمهولتز (Gibbs-Helmholtz Equation) عند نفس درجة الحرارة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ومنه فإن :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

وإذا علمت أن التغير في الانتروبي (ΔS) يساوي :

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

حيث أن :

$\left(\frac{dE}{dT} \right)$: المعامل الحراري للخلية ويسمى أيضاً بالمعامل

الحراري للقوة الدافعة الكهربائية.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وحيثما يكون المعامل الحراري للخلية **سالباً** $\left(\frac{dE}{dT} = -\right)$ فإن الخلية تطرد طاقة حرارية للمحيط **(رفع درجة الحرارة يخفض من قوتها الدافعة)**.

وحيثما يكون المعامل الحراري للخلية **موجباً** $\left(\frac{dE}{dT} = +\right)$ فإن الخلية تمتص طاقة حرارية من المحيط.

وبالتعويض بالمعادلة $\left(\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)\right)$ في المعادلة

$(\Delta H = \Delta G + T\Delta S)$ نحصل على :

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\therefore \Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT}\right) \right)$$

ومما سبق فإن العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية (E) لخلية ما،

والتغير في الطاقة الحرة (ΔG) لهذه الخلية :

$$\Delta G = - z F E$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتعويض بالمعادلة ($\Delta G = - z F E$) في المعادلة

$$\Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right) \text{ نحصل على :}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\therefore \Delta G = - z F E$$

$$\Rightarrow \Delta H = - z F E + T \left(zF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

$$\Rightarrow \left(\Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

وبترتيب العلاقة $\left(\Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$ نحصل على صور

مختلفة لها كما يلي :

$$\bullet \Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F E + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\bullet \Delta H = - z F \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[- E + T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\bullet \Delta H = z F \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبناءً على ذلك فإنه باستخدام أي الصور السابقة فإنه يمكن تعيين

التغير في المحتوى الحراري (الإنثالبي) (ΔH) لأي تفاعل ما

بمعرفة القوة الدافعة الكهربائية (E) للخلية، ومعامل تأثير درجة

الحرارة $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ على القوة الدافعة الكهربائية.

وإذا عبر عن (E) بالفولت، و (F) بالفاراداي، فإن (ΔH) تكون بالجول.

ومن العلاقتين :

$$\left(\Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$$

و

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

فإن :

$\left(\frac{dE}{dT} \right)$ يعبر عن معدل التغير في القوة الدافعة الكهربائية بالنسبة

لدرجة الحرارة. وهذا يعني أن التغير في جهد الخلية بتغير درجة

الحرارة ضرورية لحساب كل من التغير في الإنثالبي والتغير في الأنثروبي.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن العلاقة $\left(\Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \right)$ فإنه عندما

$$\left(\frac{dE}{dT} \right) = 0 \quad * \text{ فإن :}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta G + zFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\text{when : } \left(\frac{dE}{dT} \right) = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H = \Delta G$$

وهكذا يمكن حساب $(\Delta G, \Delta H, \Delta S)$ لتفاعل خلية من قياسات القوة الدافعة الكهربائية ومن المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية

$$\cdot \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

ونظراً لأن هذه الطريقة تكون دائماً أكثر ملاءمة للحصول على هذه الخواص الديناميكية الحرارية من طريقة القياسات السعيرية المباشرة، أمكن الحصول على كثير من المعلومات الديناميكية الحرارية لأنظمة تتضمن أيونات في محاليل مائية.

* المعامل $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ يمثل التغير في الجهد الكهربائي بالنسبة لدرجة الحرارة. وهذا يعني لو أن

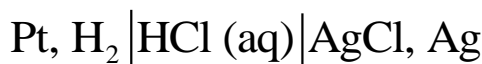
$$\left(\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0 \right) \quad * \text{ الجهد الكهربائي لا يتغير بتغير درجة الحرارة فإن :}$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنتروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

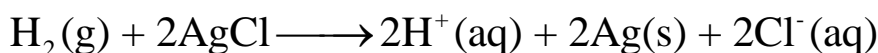
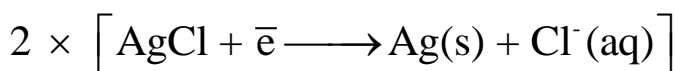
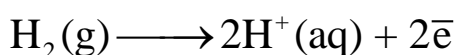
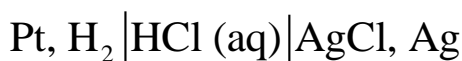
مثال (٦-١)

لديك الخلية التالية :



لها قوة دافعة كهربائية قياسية عند فاعلية مساوية للوحدة مقدارها (0.2224 V) عند درجة حرارة (25 °C)، والمعامل الحراري

$$\left(\frac{dE}{dT} = -6.45 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1} \right) \text{، ويكون تفاعل الخلية :}$$



ومن هذه المعلومات يمكن حساب (ΔG° , ΔH° , ΔS°) كما يلي :

$$\Delta G^\circ = -z F E^\circ = -2 \times 96500 \times 0.2224 = -42923.2 \text{ J}$$

$$\Delta S^\circ = z F \left(\frac{dE}{dT} \right) = 2 \times 96500 \times (-6.45 \times 10^{-4}) = -124.485 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ = (-42923.2) + [298(-124.485)] = -80019.73 \text{ J}$$

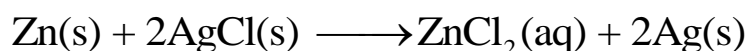
وبهذه الطريقة أمكن حساب الثوابت الديناميكية الحرارية للتفاعلات الكيميائية التي تتكون فيها محاليل أيونية.

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٢-٦)

احسب $(\Delta H, \Delta S)$ للخلية ذات التفاعل التالي :



علماً بأن جهد الخلية يساوي $(E_{\text{cell}} = 1.015 \text{ V})$ عند درجة الصفر المئوي، ومعامل الخلية يساوي

$$\left(\frac{dE}{dT} \right) = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

الحل

يمكن حساب (ΔH) من العلاقة :

$$\Delta H = z F \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right]$$

$$\Delta H = 2 \times 96500 \left[273 \times (-4.020 \times 10^{-4}) - 1.015 \right]$$

$$\Delta H = -217075.978 \text{ J}$$

$$\Delta H = -217.076 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -51.9 \text{ kcal}$$

ولحساب التغير في الأنثروبي (ΔS) نتبع العلاقة التالية :

$$\Delta S = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta S = 2 \times 96500 \times (-4.020 \times 10^{-4} \text{ V/K})$$

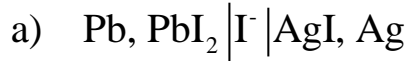
$$\Delta S = -77.59 \text{ J/K}$$

الفصل السادس : تغيرات الإنثالبي والأنثروبي

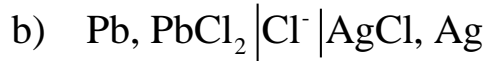
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣-٦)

إذا كان جهد الخلية ومعامل درجة الحرارة للخليتين التاليتين هو على التوالي :



$$E = 0.211 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$



$$E = 0.4902 \text{ V}, \quad \frac{dE}{dT} = -1.86 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$$

أ) اكتب تفاعل كل خلية.

ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنثروبي والإنثالبي لكل من التفاعلين.

الحل

a) 33.3 kJ, - 105.3 kJ, 25 J k⁻¹

b) - 40.74 kJ, - 9461 kJ, 25 J k⁻¹

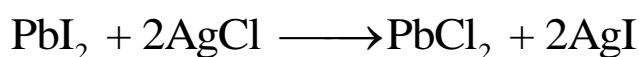
إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس : تغيرات الإنشائي والأنتروبي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۶-۴)

بناءً على ما ورد في السؤال السابق (مثال ٦-٣) ومن إجابته،
احسب للتفاعل التالي عند نفس الظروف :


$$\left(E, \Delta G, \Delta S, \Delta H, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right) : \text{كلاً من :}$$

الحل

$$\left(\begin{array}{l} E = 0.2791 \text{ V}, \Delta G = -53.87 \text{ kJ}, \Delta S = -61 \text{ JK}^{-1} \\ \Delta H = -72 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 3.16 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1} \end{array} \right)$$

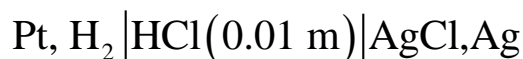
[illegible]

الفصل السادس : تغيرات الإنشائي والأنثروبي

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (۵-۶)

من معرفة جهد الخلية التالية ومعامل درجة الحرارة لها :



$$E = 0.2002 \text{ V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = -8.665 \times 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$$

(أ) اكتب التفاعل

(ب) احسب التغير في كل من الطاقة الحرة والأنتروبي والإنثالبي.

الحل

$$\left(\Delta G = -44.3 \text{ kJ}, \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = -8.4 \text{ JK}^{-1}, \Delta H = -41.8 \text{ kJ} \right)$$

[illegible]

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع

العلاقة بين طاقة جيبس الحرة

 (ΔG) وجهد الخلية E 07th ChapterThe Relationship Between (ΔG) and E

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع

العلاقة بين طاقة جيبس الحرة (ΔG) وجهد الخلية Eand E (ΔG) The Relationship Between

العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية هو :

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{electrode}} \cdot F$$

أو

$$\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$$

حيث :

z : عدد الإلكترونات المتنقلة (المشاركة) في تفاعل الخلية الموزون.

F : ثابت فاراداي ويساوي (96500 C)

E : جهد القطب ($E_{\text{electrode}}$) أو الخلية (E_{cell})، ويحسب من معادلة نيرنست :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن القوة الدافعة الكهربائية لأي خلية يمكن تعيينها من مقدار التغير في الطاقة الحرة الذي يصحب التفاعل الكيميائي التام بها.

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إن العلاقة $(\Delta G = - z \cdot E \cdot F)$ تمثل العلاقة بين الكيمياء

الكهربائية والديناميكا الحرارية أو تمثل القنطرة بينهما، كذلك

يمكن تعيين بعض قيم الديناميكا الحرارية من قيمة القوة الدافعة الكهربائية المقاسة.

وفي الظروف القياسية ($P = 1 \text{ atm}$, $a = 1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) فإن

العلاقة $(\Delta G = - z \cdot E \cdot F)$ تصبح :

$$\Delta G^{\circ} = - z \cdot E_{\text{electrode}}^{\circ} \cdot F$$

أو

$$\Delta G^{\circ} = - z \cdot E_{\text{cell}}^{\circ} \cdot F$$

ملحوظة على المعادلة : $\Delta G = - z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F$

من المعروف من الديناميكا الحرارية :

(١)	إذا كان التفاعل <u>الكيميائي يتم تلقائياً</u> (يتم كما هو مكتوب في معادلة التفاعل المعطاة) عند درجة حرارة وضغط ثابتين فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بنقص في الطاقة الحرة ($\Delta G = -ve$).
(٢)	إذا كان التفاعل يتم <u>بشكل غير تلقائي</u> فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بزيادة في الطاقة الحرة ($\Delta G = +ve$).
(٣)	أما إذا كان التفاعل في حالة اتزان فإنه لا يكون هناك تغير في الطاقة الحرة أي أن : ($\Delta G = 0$).

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبناءً على ذلك وباستخدام العلاقة $(\Delta G = -z \cdot E_{\text{cell}} \cdot F)$ فإنه :

(١)	في حالة التفاعل الكيميائي الذي يتم تلقائياً تكون قيمة الجهد بالموجب ($E = +ve$)
(٢)	أما إذا كان التفاعل غير تلقائي فإن قيمة الجهد تكون بالسالب ($E = -ve$).
(٣)	وإذا كان التفاعل في حالة اتزان فإن قيمة ($E = 0$).

ويمكن تلخيص إشارات التغير في الطاقة الحرة وجهد

الخلية كما يلي :

(١)	التفاعل التلقائي هو الذي تكون قيمة جهد الخلية فيه بالموجب. وعندما تكون قيمة الجهد (E) بالموجب فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) تكون بالسالب.
(٢)	عندما يكون التفاعل غير تلقائي، فإن جهد الخلية يكون بالسالب، وبالتالي فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) تكون بالموجب.
(٣)	عند اضمحلال الخلية ($E = 0$)، فإن الطاقة الحرة (ΔG) تساوي صفراً، وتفاعل الخلية في حالة اتزان.

ملخص

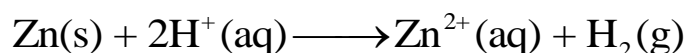
E_{cell}	ΔG	نوع التفاعل
+	-	تلقائي
-	+	غير تلقائي
0	0	في حالة اتزان

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة Gibbs الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-١)

احسب التغير القياسي في طاقة Gibbs الحرة (ΔG°) للتفاعل التالي :



علماً بأن جهود الاختزال القياسية :

$$(E^\circ_{\text{Zn}} = -0.7628 \text{ V}, E^\circ_{\text{H}_2} = 0.000 \text{ V})$$

الحل

بتطبيق العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -Z \cdot \underbrace{E^\circ_{\text{cell}}}_{E^\circ_{\text{cathode (H)}} - E^\circ_{\text{anode (Zn)}}} \cdot F$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times (0 - (-0.7628)) \times 96500$$

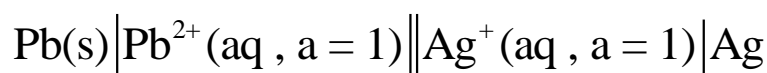
$$\Delta G^\circ = -2 \times (0.7628) \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = -147220.4 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = -147.220 \text{ kJ}$$

مثال (٧-٢)

أكتب تفاعل الخلية التالية، واحسب قيمة جهدها عند (25 °C) والطاقة الحرة لتفاعل الخلية.



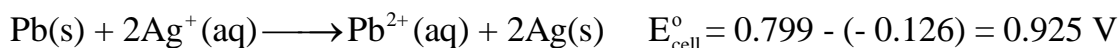
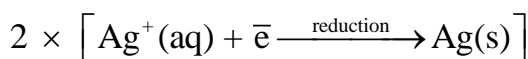
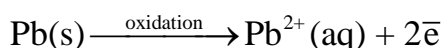
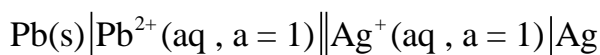
الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ووضح ما إذا كان التفاعل لهذه الخلية تلقائياً أم لا، وما معنى ذلك عملياً؟

علماً بأن جهود الإختزال كما يلي :

$$(E_{\text{Pb}} = - 0.126 \text{ V}, E_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V})$$

الحل**تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلى :****ولحساب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية نتبع العلاقة :**

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times 0.925 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 178525 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 178.525 \text{ kJ}$$

وبما أن جهد الخلية بالموجب ($E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.925 \text{ V}$) ومقدار الطاقة

الحرة بالسالب ($\Delta G^{\circ} = -178.525 \text{ kJ}$)، فإن تفاعل الخلية تلقائي

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

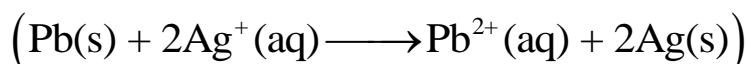
بمعنى أن الرصاص يرسب الفضة تلقائياً من محلول تكون فيه فعالية أيونات الفضة تساوي الوحدة.

ملحوظة :

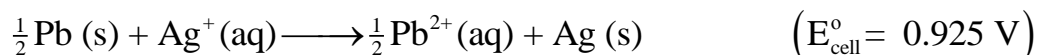
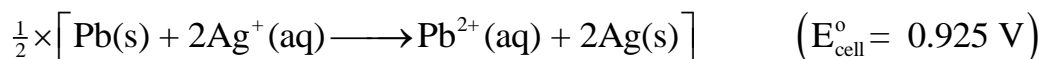
إن مضاعفات معاملات الخلية لا يغير من قيمة جهدتها ولكنه يغير من قيمة الطاقة الحرة لأن المعامل (z) يدخل في معادلة الطاقة

$$\text{الحرة} (\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F)$$

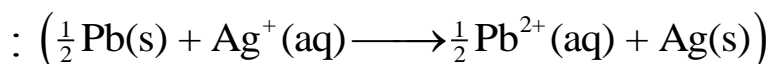
فإذا ضرب التفاعل الكلي :



في المعامل (1/2) نحصل على :

**وجهد الخلية بقي ثابتاً.**

بينما لحساب الطاقة الحرة للتفاعل :



$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = \frac{1}{2} (- 2 \times 0.925 \times 96500)$$

$$\Delta G^{\circ} = - 89262.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 89.2625 \text{ kJ}$$

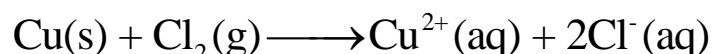
لأن (z = 1/2) ونصف عدد الذرات متضمن في التفاعل المكتوب.

الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٧-٣)

صمم الخلية المقابلة للتفاعل التالي :

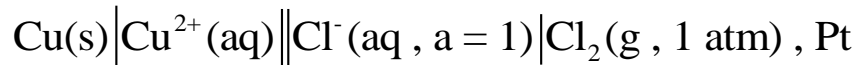


علماً بأن جهود الإختزال للأقطاب في الظروف القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}, E_{\text{Cl}_2}^{\circ} = 1.36 \text{ V})$$

ثم احسب جهد الخلية القياسي والتغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية عند (25 °C).

الحل



جهد الخلية القياسي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.023 \text{ V}$$

ولحساب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = -z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 1.023 \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -197439 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -197.439 \text{ kJ}$$

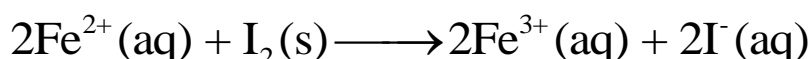
الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإنه من قيمة الجهد الموجب للخلية والطاقة الحرة السالبة يكون تفاعل النحاس والكلور تلقائياً، ليعطيا أيونات نحاسيك وأيونات كلوريد.

مثال (٧-٤)

هل تختزل أيونات الحديدوز اليود إلى أيون يوديد عند (25 °C) وفقاً للمعادلة التالية :



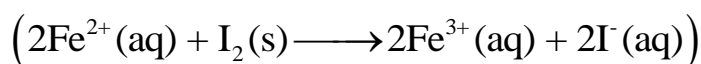
صمم خلية مناسبة، واقتراح حلاً مناسباً إذا لم يتم الاختزال.

علماً بأن جهود الاختزال القياسية هي :

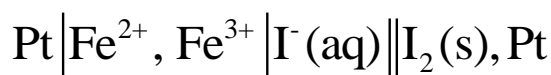
$$\left(E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} = 0.5355 \text{ V}, E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = + 0.771 \text{ V} \right)$$

الحل

يمكن تصميم الخلية للتفاعل :



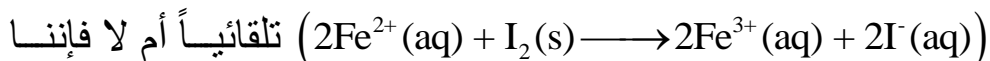
كما يلي:



الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

لمعرفة ماذا يحدث عند التفاعل



نحسب جهد الخلية وفقاً لهذا التفاعل كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} - E_{\text{anode}}^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.5355 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = - 0.2355 \text{ V}$$

وبحساب الطاقة الحرة للتفاعل السابق :

$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (- 0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = + 45451.5 \text{ J}$$

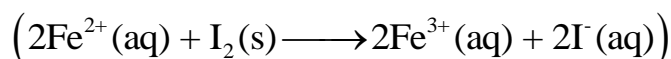
$$\Delta G^{\circ} = + 45.45 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق غير تلقائي لأن جهد الخلية بناء على

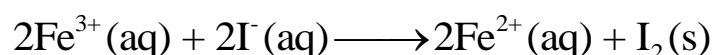
التفاعل السابق بالسالب، وقيمة الطاقة الحرة بالموجب، ومنه فإن

أيونات الحديدوز غير قادرة على اختزال اليود إلى أيونات يوديد.

وإذا عكس التفاعل :



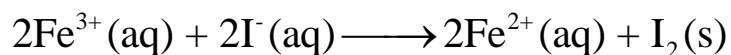
ليصبح :



الفصل السابع : العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فإنه يكون تلقائياً ويكون جهد الخلية بالموجب والطاقة الحرة للتفاعل بالسالب :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.771 - 0.5355$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2355 \text{ V}$$

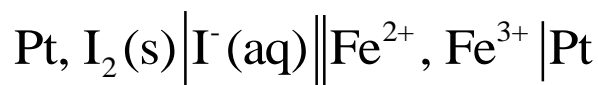
$$\Delta G^{\circ} = - z E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45.45 \text{ kJ}$$

ومنه فإن أيونات اليوديد قادرة على اختزال أيونات الحديدك إلى أيونات الحديدوز. ويكون تصميم الخلية كالتالي :



الفصل الثامن

جهد الخلية ودرجة الحرارة

08th Chapter Cell Potential and Temperature



الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الفصل الثامن

جهد الخلية ودرجة الحرارة

Cell Potential and Temperature

بالنظر الى معادلة نيرنست التالية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

فإنه من الضروري مراعاة قيمة درجة الحرارة لأنها تؤثر على قيمة جهد الخلية، وبالتالي فإنه عند تطبيق المعادلة السابقة فلا بد من ملاحظة أن قيمة (E°) في هذه المعادلة هي قيمتها عند درجة حرارة (T).

مثال توضيحي

لو أردنا على سبيل المثال حساب جهد خلية ما عند درجة حرارة (80°C) ، فإنه من ليس بالصحيح التعويض عن قيمة (E°) للخلية من قيم الجهود القياسية الموجودة في السلسلة الكهروكيميائية، لأن تلك القيم هي قيم الجهود القياسية عند درجة حرارة الغرفة (25°C) ولا ينبغي استخدامها على أنها قيم الجهود القياسية عند أي درجة حرارة أخرى غير هذه الدرجة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

ولكن كيف نحسب جهد الخلية القياسي (E°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25°C)؟
من المعروف أن :

$$\Delta G^\circ = - z E^\circ F$$

$$\Rightarrow E^\circ = - \frac{\Delta G^\circ}{z F}$$

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔG°) لتفاعل الخلية عند درجة الحرارة المحددة لعرفنا (E°) عند هذه الدرجة.

ولكن كيف نحسب (ΔG°) عند درجة حرارة غير درجة حرارة الغرفة (25°C)؟

يمكن معرفة ذلك من خلال الخطوات التالية :

من المعروف أن :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

وهذا يعني أنه لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) للتفاعل لعرفنا (ΔG°).

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

لكن كيف يتم حساب (ΔH°) ؟إن حساب (ΔH°) يتم من معرفة قيم إنثالبي التكوين للموادالموجودة في معادلة التفاعل (ΔH_f°) ، حيث :

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

س) كيف يتم حساب (ΔS°) ؟أما حساب (ΔS°) فيتم من معرفة قيم الأنثروبي المطلق للموادالموجودة في معادلة التفاعل (S°) حيث :

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{products}) - \sum S^\circ(\text{reactants})$$

ولكن تواجهنا عند حساب كل من (ΔH°) و (ΔS°) مشكلة، وهي أن قيمهما لا بد وأن تكون هي تلك القيم عند درجة الحرارة المحددة، في الوقت الذي لا توجد فيه لكل من (ΔH_f°) و (S°) إلا تلك القيم عند درجة حرارة الغرفة (25°C)، وهي قيم لن تعطينا إلا كلاً من (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) في حين أننا

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

نريد هما عند درجة حرارة أخرى. فهل لو عرفنا (ΔH°) و (ΔS°) عند (25°C) يمكن حل ما هو مطلوب؟

تحدد معادلة كيرشهوف (Kirchhoff's Equation) التالية :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

إن إنثالبي أي تفاعل (ΔH_2) عند درجة حرارة ما (T_2) يساوي إنثالبي التفاعل (ΔH_1) عند درجة حرارة أخرى (T_1) مضافاً إليه الحد :

$$\Delta C_p (T_2 - T_1)$$

حيث (ΔC_p) هو الفرق في السعة الحرارية بين المواد الناتجة والمتفاعلة ويحسب من المعادلة التالية :

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{products}) - \sum C_p(\text{reactants})$$

في معادلة كيرشهوف السابقة افترض أن قيم (C_p) لا تتغير بتغير درجة الحرارة، وهو افتراض غير صحيح (100 %) ولكنه مقبول، لأن الفروقات في قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة ليست كبيرة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما فيما يخص (ΔS) ، فقد وجد أن :

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

أي أن أنتروبي التفاعل (ΔS_2) عند درجة حرارة ما (T_2) ، يساوي أنتروبي التفاعل (ΔS_1) مضافاً إليه الحد :

$$\left(\Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

وكذلك الأمر هنا أيضاً، فقد افترض ثبات قيم (C_p) عند درجات الحرارة المختلفة.

وهكذا بمعرفة (ΔH) و (ΔS) عند درجة الحرارة المحددة يمكن معرفة (ΔG) وبالتالي (E) عند هذه الدرجة.

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٨-١)

احسب الجهد القياسي للخلية التالية عند (80 °C) :



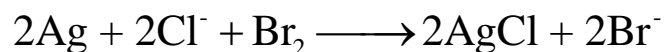
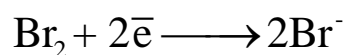
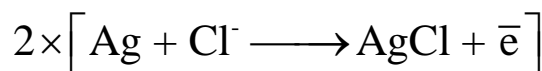
علماً بأن جهد الخلية القياسي يساوي (0.8428 V)، والتوابع

الثيرموديناميكية عند (25 °C) هي :

substance	(ΔH_f°) kJ/mol	(S°) J/K. mol	(C_p°) J/K. mol
Br ⁻	- 121.55	82.4	- 141.8
AgCl	- 127.07	96.11	50.74
Br ₂	0	152.23	75.69
Ag	0	42.55	25.35
Cl ⁻	- 167.16	56.5	136.4

الحل

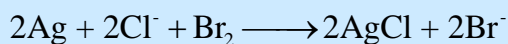
تفاعل الخلية السابقة على النحو التالي :



الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وعند درجة (25 °C) يمكن حساب التوابع الثيرموديناميكية على النحو التالي :



$$\Delta H_1^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{products}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactants})$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2\Delta H_f^\circ(\text{Br}^-)) + (2\Delta H_f^\circ(\text{AgCl})) \right] - \left[(2\Delta H_f^\circ(\text{Ag})) + (2\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-)) + (\Delta H_f^\circ(\text{Br}_2)) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = \left[(2 \times (-121.55)) + (2 \times (-127.07)) \right] - \left[(2 \times 0) + (-167.16) + (2 \times 0) \right]$$

$$\Delta H_1^\circ = -162.92 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1^\circ = \sum S^\circ(\text{products}) - \sum S^\circ(\text{reactants})$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2S^\circ(\text{Br}^-)) + (2S^\circ(\text{AgCl})) \right] - \left[(S^\circ(\text{Br}_2)) + (2S^\circ(\text{Ag})) + (2S^\circ(\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = \left[(2 \times (82.4)) + (2 \times 96.11) \right] - \left[(152.23) + (2 \times 42.55) + (2 \times 56.5) \right]$$

$$\Delta S_1^\circ = 6.69 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_p(\text{products}) - \sum C_p(\text{reactants})$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2C^\circ(\text{Br}^-)) + (2C^\circ(\text{AgCl})) \right] - \left[(C^\circ(\text{Br}_2)) + (2C^\circ(\text{Ag})) + (2C^\circ(\text{Cl}^-)) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = \left[(2 \times (-141.8)) + (2 \times 50.74) \right] - \left[(75.69) + (2 \times 25.35) + (2 \times -136.4) \right]$$

$$\Delta C_p^\circ = -35.71 \text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب التغير في الطاقة الحرة عند

(25 °C = 298 K) كما يلي:

$$\Delta G_1^\circ = -z E^\circ F$$

$$\Delta G_1^\circ = -2 \times 0.8428 \times 96500$$

$$\Delta G_1^\circ = -162660.4 \text{ J}$$

$$\Delta G_1^\circ = -162.660 \text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي وباستخدام قانون كيرشهوف يمكن حساب $(\Delta H_2^\circ, \Delta S_2^\circ)$

عند $(80^\circ\text{C} = 333\text{ K})$ كما يلي :

$$\Delta H_2^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta C_p^\circ (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_2^\circ = (-162.92 \times 10^3) + (-35.611 \times (353 - 298))$$

$$\Delta H_2^\circ = -164878.605\text{ J}$$

$$\Delta H_2^\circ = -164.879\text{ kJ}$$

$$\Delta S_2^\circ = \Delta S_1^\circ + \Delta C_p^\circ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 6.69 + \left(-35.611 \ln\left(\frac{353}{298}\right)\right)$$

$$\Delta S_2^\circ = 0.658\text{ J/K}$$

وبالتالي يمكن حساب (ΔG_2°) من العلاقة التالية :

$$\Delta G_2^\circ = \Delta H_2^\circ - T\Delta S_2^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = (-164.879 \times 10^3) - (353 \times 0.658)$$

$$\Delta G_2^\circ = -165111.274\text{ J}$$

$$\Delta G_2^\circ = -165.111\text{ kJ}$$

الفصل الثامن : جهد الخلية ودرجة الحرارة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وجهد الخلية القياسي عند درجة حرارة (353 K) يحسب كما يلي :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{z F}$$

$$E^{\circ} = - \frac{(- 165.111 \times 10^3)}{2 \times 96500}$$

$$E^{\circ} = 0.8555 \text{ V}$$

في مثالنا السابق أفترض أن قيمة السعة الحرارية (C_p) هي نفسها عند درجات الحرارة المختلفة، والواقع غير ذلك، ولهذا السبب فإنه لو أردنا مزيداً من الدقة فإن علينا عند حساب كل من (ΔH_2) أو (ΔS_2) إجراء تكامل يأخذ بالإعتبار التغير في قيمة (C_p) بتغير درجة الحرارة من الدرجة الأولى (T_1) إلى الدرجة الثانية (T_2)، وذلك لأن قيمة (C_p) تتأثر بدرجة الحرارة. وقد وجد أن هذا التأثير تحكمه العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

أو العلاقة الرياضية التالية :

$$C_p = a' + b'T + \frac{c'}{T^2}$$

حيث تمثل الرموز (a, b, c, d, a', b', c') ثوابت وهي ثوابت موجودة لكثير من المواد في الجداول الثيرموديناميكية.

الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

09th Chapter

Measurement of pH



الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

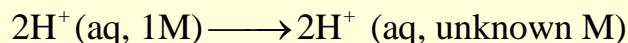
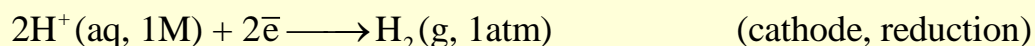
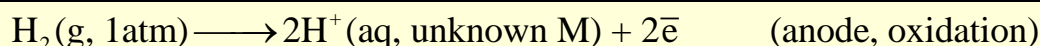
الفصل التاسع

قياس الأس الهيدروجيني

Measurement of pH

تركيز أيونات (H^+) في محلول ما يمكن قياسه باستخدام مفاهيم خلية التركيز. تأمل خلية تركيز تتألف من نصف تفاعل خلية H_2/H^+ ومنطقة المهبط تحوي قطب هيدروجين قياسي، ومنطقة المصعد تحوي نفس القطب في اتصال مع محلول (H^+) مجهول التركيز.

إن نصف تفاعلات الخلية والتفاعل الكلي الذي يمكن أن يحدث هو :



والجهد القياسي للخلية سيكون صفراً ($E^\circ = 0$) بسبب أن القطبين

متشابهين، ولكن لأن نصفي الخلية لهما تركيز مختلف لذلك فإن

جهد الخلية (E_{cell}) لا يكون صفراً.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولتحليل الخلية أكثر نستخدم معادلة نيرنست (حيث $z = 2$) :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^{+}]_{\text{unknown}}^2}{[H^{+}]_{\text{standard}}^2}$$

$$\because [H^{+}]_{\text{standard}} = 1 \text{ M and } E_{\text{cell}}^{\circ} = 0,$$

$$\Rightarrow E_{\text{cell}} = -\frac{0.0592}{2} \log [H^{+}]_{\text{unknown}}^2$$

since $\log x^2 = 2 \log x$,

$$E_{\text{cell}} = \frac{-0.0592}{2} \times 2 \log [H^{+}]_{\text{unknown}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times \log [H^{+}]_{\text{unknown}}$$

Because $-\log [H^{+}] = \text{pH}$, the final expression is:

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \times \left[-\log [H^{+}]_{\text{unknown}} \right]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

Therefore, by measuring E_{cell} , $\text{pH}_{\text{unknown}}$ can be measured.

حيث أن :

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{E_{\text{cell}}}{0.0592}$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

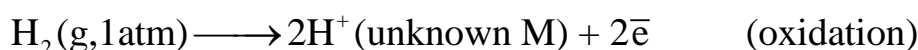
مثال (٩-١)

لديك خلية تركيز تتألف من قطبي هيدروجين، والتي يمكن استخدامها لقياس (pH). أحد نصفي الخلية يتألف من قطب الهيدروجين القياسي، والآخر مع اتصال مع محلول له (pH) مجهولة. فإذا كان (H^+) المجهول أقل من (1.0 M) (وهذا صحيح بشكل عام)، لذلك فإن الاختزال سيتم عند القطب القياسي ويكون هو المهبط، والأكسدة ستحدث في قطب الهيدروجين الغير قياسي ويكون هو المصعد. فإذا كان جهد الخلية المقاس (0.366 V).

احسب (pH) للمحلول المجهول عند درجة حرارة 25°C ؟

الحل

نكتب أولاً نصفي التفاعل والتفاعل الكلي للخلية على النحو التالي :



الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وبتطبيق معادلة نيرنست عند درجة حرارة (25 °C) :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2_{\text{unknown}}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^2_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = - \frac{0.0592}{2} \times 2 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = - 0.0592 \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}}$$

$$0.366 = 0.0592 \left(- \log [\text{H}^+]_{\text{unknown}} \right)$$

$$0.366 = 0.0592 \text{ pH}_{\text{unknown}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = \frac{0.366\text{V}}{0.0592\text{V}}$$

$$\text{pH}_{\text{unknown}} = 6.18$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩-٢)

إذا استخدمت نفس الخلية السابقة مع محلول له (pH) يساوي (3.66) احسب (E_{cell}) المقاس؟

الحل

نوجد أولاً تركيز أيونات (H^+) الذي له (pH = 3.66) من العلاقة التالية :

$$\text{pH} = 3.66$$

$$-\log [H^+] = 3.66$$

$$\log [H^+] = -3.66$$

$$[H^+] = \text{anti log} (-3.66)$$

$$[H^+] = 2.188 \times 10^{-4}$$

وبالتطبيق بنفس الخطوات :

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^+]_{\text{solution}}^2}{[H^+]_{\text{standard}}^2}$$

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \lg [H^+]_{\text{solution}}^2$$

$$E_{\text{cell}} = - \frac{0.0592}{2} \times 2 \log [H^+]_{\text{solution}}$$

$$E_{\text{cell}} = -0.0592 \log (2.188 \times 10^{-4})$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن حل المسألة بشكل مختصر من العلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \text{ pH}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0592 \times 3.66$$

$$E_{\text{cell}} = 0.217 \text{ V}$$

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

مقياس الأس الهيدروجيني

The pH – Meter

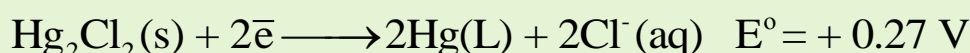
خلية التركيز التي تستخدم قطبي هيدروجين ليست الخيار الأفضل لقياسات (pH) بسبب أنها ضخمة وصعبة الثبات. ولقد صممت مقاييس (pH) التجارية على مفاهيم الخلية الكهروكيميائية بشكل مشابه لتلك المشروحة سابقاً.

والأس الهيدروجيني (pH) يمكن أن يقاس كهروكيميائياً بجهاز يسمى مقياس (pH)

ولمقياس (pH) قطبان كما في الشكل (٩-١) و (٩-٢) :

- أحد هذه الأقطاب هو القطب الزجاجي المستخدم لنصف التفاعل (Ag/AgCl) مغموراً في محلول (HCl) المعلوم التركيز. وفي نهاية هذا القطب الكاشف غشاء زجاجي رقيق جداً (very thin glass membrane) والذي هو حساس لتركيز أيونات الهيدروجين.
- والقطب الآخر قطب مرجع يعرف بقطب الكالوميل المشبع (والكالوميل هو الاسم الشائع لكلوريد الزئبقوز). وهذا القطب يتألف من سلك (Pt) مغمور في عجينة من كلوريد ، سائل الزئبق ومحلول (KCl) المشبع.

ونصف تفاعل الاختزال لقطب الكالوميل هو :



- و يقيس غشاء القطب الزجاجي تركيز أيونات الهيدروجين للمحلول منسوباً إلى تركيز أيونه الهيدروجيني الداخلي. والفرق في الجهد بين كلا القطبين يحول إلكترونياً (converted electronically) ليعطي قيمة (pH) للمحلول.

الفصل التاسع : قياس الأس الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

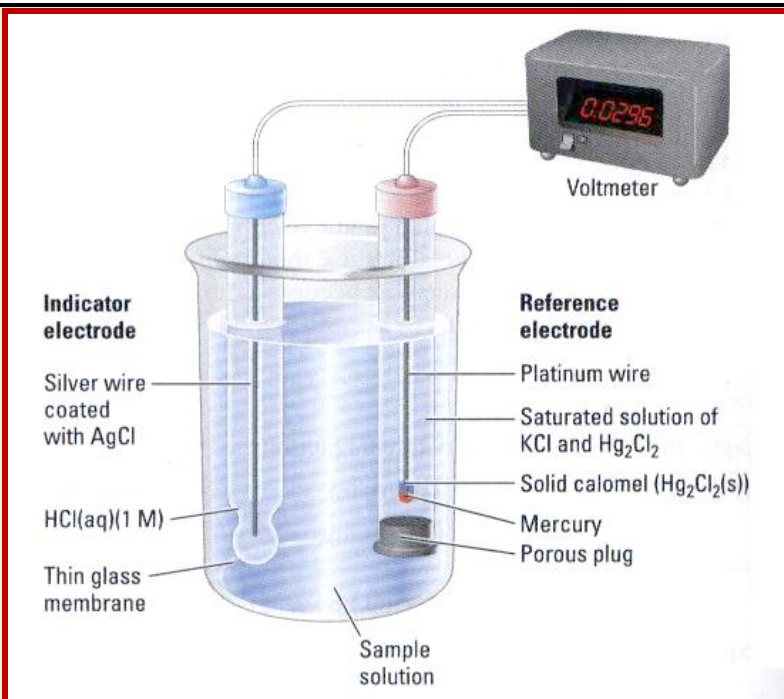


Fig. (9-1) : The electrodes and reactions of the pH meter. The glass electrode is (Ag/AgCl) half-cell in a standard HCl solution that is enclosed by a glass membrane. It is sensitive to the external H^+ in the solution relative to the H^+ in the internal standard HCl solution. The saturated calomel electrode is the reference electrode.



Fig. (9-2) : A pH meter uses the voltage of a cell to measure the H^+ concentration in a solution. Each change of one pH unit causes a voltage change of 0.0592 volts.